

Beiträge zur Chemie der Selenstickstoffverbindungen

von

HUBERT BITTERER

1960

BEITRÄGE ZUR CHEMIE DER SELENSTICKSTOFFVERBINDUNGEN

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Hubert Bitterer

aus

Pappenberg/Oberpfalz

November 1960



Berichterstatter: 1. Priv.-Doz. Dr. Max SCHMIDT
2. Prof. Dr.-Ing. Dr.h.c. Egon WIBERG

Tag der mündlichen Prüfung: 30. November 1960

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Mai 1959 bis September 1960 am Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter der Anleitung von Herrn Priv.-Doz. Dr. Max SCHMIDT durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Priv.-Doz. Dr. Max SCHMIDT,

bin ich zu tiefem Dank verpflichtet. Seine jederzeit gern gewährte Unterstützung, sein grosses Interesse und seine wertvollen Anregungen waren von entscheidender Bedeutung für das Gelingen dieser Arbeit.

Gleichfalls möchte ich dem Vorstand des Instituts für Anorganische Chemie,

Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr.h.c. Egon WIBERG,

für die grosszügige Gewährung von Institutsmitteln meinen verbindlichsten Dank aussprechen.

Den Herren Dipl.Chem. F. STEINBACH und cand.phil. W. THUTE-WOHL darf ich auch an dieser Stelle für ihre Hilfe bei präparativen Arbeiten herzlich danken.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
A. Aufgabenstellung	1
B. Beschreibung der Ergebnisse.	2
I. Stickstoffselenid	3
1. Bildung von Stickstoffselenid.	4
2. Darstellung von Stickstoffselenid.	5
3. Eigenschaften und Reaktionen des Stickstoffsele-	
nids	6
a) Konstitution des Stickstoffselenids	6
b) Physikalische Eigenschaften	7
α) Literatur.	7
β) Neue Untersuchungen.	8
aa) Lösungsversuche.	8
bb) Bestimmung des Molekulargewichtes.	8
c) Chemische Eigenschaften	9
α) Literatur.	9
β) Neue Untersuchungen.	10
aa) Reduktion des Stickstoffselenids	10
αα) Reduktion mit Zinn(II)-chlorid	11
ββ) Reduktion mit Natriumsulfit.	12
γγ) Reduktion mit Schwefelwasserstoff.	12
δδ) Reduktion mit Natriumdithionit	12
εε) Reduktion mit Lithiumalanat.	13
bb) Chromatographie.	13
4. Zusammenfassung.	13
II. Umsetzungen von elementarem Selen mit Ammoniak und	
Aminen.	15
1. Konstitution von elementarem Selen	15
2. Umsetzungen von Selen mit Ammoniak	15
a) Umsetzungen von Schwefel mit Ammoniak	15
b) Literatur	16
3. Umsetzungen von Selen mit Aminen	17
a) Literatur	17
b) Neue Untersuchungen	18

	Seite
4. Zusammenfassung.	18
III. Umsetzungen von Selenhalogeniden mit Ammoniak und Aminen.	19
1. Umsetzungen von Diselendihalogeniden	19
a) Konstitution der Diselendihalogenide.	19
b) Theoretische Überlegungen	21
α) Umsetzungen von Diselendihalogeniden mit Ammoniak	21
β) Umsetzungen von Diselendihalogeniden mit primären Aminen.	25
γ) Umsetzungen von Diselendihalogeniden mit sekundären Aminen.	26
δ) Reaktionsmechanismus	26
c) Literatur	27
α) Umsetzungen von Schwefelhalogeniden mit Ammoniak und Aminen.	27
β) Umsetzungen von Diselendihalogeniden mit Ammoniak	29
γ) Umsetzungen von Diselendihalogeniden mit Aminen	29
d) Neue Untersuchungen	30
α) Umsetzungen von Diselendihalogeniden mit primären Aminen.	31
β) Umsetzungen von Diselendihalogeniden mit sekundären Aminen.	32
aa) Umsetzungen von Diselendihalogeniden mit Dialkylaminen.	32
bb) Umsetzungen von Diselendichlorid mit Piperidin.	32
2. Umsetzungen von Selentetrahalogeniden.	34
a) Theoretische Überlegungen	35
α) Umsetzungen von Selentetrahalogeniden mit Ammoniak	35
β) Umsetzungen von Selentetrahalogeniden mit Aminen	36
aa) Umsetzungen mit primären Aminen.	36

	Seite
bb) Umsetzungen mit sekundären Aminen.	37
b) Literatur	38
α) Umsetzungen mit Ammoniak	38
β) Umsetzungen mit Aminen	39
c) Neue Untersuchungen	40
α) Umsetzungen mit Ammoniak	40
β) Umsetzungen mit Aminen	42
3. Umsetzungen von Selenhexahalogeniden	43
4. Zusammenfassung.	44
IV. Umsetzungen von Säurehalogeniden des Selen mit Ammoniak und Aminen	46
1. Umsetzungen von Selenigsäurehalogeniden.	46
a) Umsetzungen von Selenoxy-dihalogeniden.	46
α) Theoretische Überlegungen.	46
β) Literatur.	50
aa) Umsetzungen von Thionylhalogeniden	50
bb) Umsetzungen mit Ammoniak	53
cc) Umsetzungen mit Aminen	55
f) Neue Untersuchungen.	56
aa) Umsetzungen mit Ammoniak	56
bb) Umsetzungen mit Aminen	58
b) Umsetzungen von Selenigsäurealkylestern	59
α) Literatur.	59
β) Neue Untersuchungen.	60
aa) Umsetzungen mit Ammoniak	60
bb) Umsetzungen mit Aminen	64
αα) Umsetzungen mit primären Aminen.	64
ββ) Umsetzungen mit sekundären Aminen.	66
2. Umsetzungen von Selensäurehalogeniden.	67
a) Umsetzungen von Sulfurylhalogeniden	67
b) Umsetzungen von Selendioxy-difluorid.	68
3. Umsetzungen von Selenenylhalogeniden	69
4. Zusammenfassung.	70
V. Umsetzungen von Selenoxiden mit Ammoniak und Aminen	72
1. Umsetzungen von Selendioxid.	72
a) Konstitution von Selendioxid.	72

	Seite
b) Literatur	73
α) Umsetzungen von Schwefeldioxid	73
β) Umsetzungen von Selendioxyd.	75
aa) Umsetzungen von Selendioxyd ohne Lösungsmittel	75
bb) Umsetzungen von Selendioxyd in Lösung.	77
αα) Konstitution der alkoholischen SeO_2 - Lösungen.	78
ββ) Umsetzungen der alkoholischen SeO_2 - Lösungen.	78
c) Neue Untersuchungen.	80
α) Umsetzungen ohne Lösungsmittel.	80
β) Umsetzungen von Selendioxyd in Äthanol.	83
2. Umsetzungen von Selentrioxidoxyd.	84
a) Umsetzungen von Schwefeltrioxyd.	85
b) Umsetzungen von Selentrioxidoxyd	88
3. Zusammenfassung	89
C. Beschreibung der Versuche	91
I. Darstellung der Ausgangsstoffe	91
1. Darstellung von Stickstoffselenid	91
a) Selenoxychlorid.	91
b) Selenigsäurediäthylester	92
c) Stickstoffselenid.	92
2. Darstellung von Diselendihalogeniden.	93
a) Diselendichlorid	93
b) Diselendibromid.	94
3. Darstellung von Selentetrachlorid	94
4. Reindarstellung der Amine	94
II. Analysenmethoden	96
1. Bestimmung von Selen.	96
a) Qualitativer Selennachweis	96
b) Quantitative Selenbestimmung	96
c) Überprüfung der Analysenmethode.	97
2. Bestimmung von Stickstoff	97
a) Qualitativer Ammoniaknachweis.	97
b) Quantitative Stickstoffbestimmung.	97

	Seite
3. Bestimmung von Halogen	98
III. Beschreibung der Versuche	99
1. Versuche mit Stickstoffselenid	99
a) Lösungsversuche	99
b) Bestimmung des Molekulargewichtes	101
c) Umsetzung von Stickstoffselenid mit Ammoniak.	101
d) Reduktion von Stickstoffselenid	102
α) Reduktion mit Zinn(II)-chlorid	102
β) Reduktion mit Natriumsulfit.	104
γ) Reduktion mit Schwefelwasserstoff.	105
δ) Reduktion mit Natriumdithionit	106
ε) Reduktion mit Lithiumalanat.	107
e) Chromatographie	107
2. Versuche mit elementarem Selen	108
3. Versuche mit Selenhalogeniden.	109
a) Versuche mit Diselendihalogenen	109
α) Umsetzungen von Diselendihalogenen mit primären Aminen.	110
β) Umsetzungen von Diselendihalogenen mit sekundären Aminen.	112
b) Versuche mit Selentetrahalogeniden.	118
α) Umsetzungen mit Ammoniak	118
β) Umsetzungen mit Aminen	120
4. Versuche mit Selenigsäurehalogeniden	124
a) Versuche mit Selenoxychlorid.	124
α) Umsetzungen mit Ammoniak	124
β) Umsetzungen mit Aminen	127
b) Versuche mit Selenigsäurediäthylester	128
α) Umsetzungen mit Ammoniak	128
β) Umsetzungen mit Aminen	132
aa) Umsetzungen mit primären Aminen.	132
bb) Umsetzungen mit sekundären Aminen.	134
5. Versuche mit Selendioxid	136
a) Umsetzungen ohne Lösungsmittel.	136
b) Umsetzungen in Lösung	141
D. Zusammenfassung.	143
E. Literaturverzeichnis	146

A. AUFGABENSTELLUNG

Während die Chemie der Schwefelstickstoffverbindungen schon frühzeitig das Interesse der Chemiker gefunden hatte und seit dieser Zeit weitgehend aufgeklärt werden konnte, ist über entsprechende Selenstickstoffverbindungen bis heute nur sehr wenig bekannt geworden.

Selbst über die Molekülgrösse der einfachsten Selenstickstoffverbindung, $(\text{NSe})_x$, weiss man bisher noch nichts Genaues.

Es war der Zweck der vorliegenden Arbeit, die Chemie dieser ungewöhnlich explosiven Verbindung etwas näher zu charakterisieren, vor allem aber, etwas über ihren bisher noch unbekannten Bildungsmechanismus zu erfahren.

B. BESCHREIBUNG DER ERGEBNISSE

Verbindungen, die Selen und Stickstoff in direkter Bindung enthalten, gibt es sehr wenige. Man kann diese Verbindungen in drei Gruppen einordnen.

Zu der ersten Gruppe von Selenstickstoffverbindungen, die ausser Selen und Stickstoff keine weiteren Elemente enthalten, gehört bis heute einzig das Stickstoffselenid (Selenstickstoff) ⁺).

Die zweite Gruppe umfasst die Amide und Imide der (oft auch nur hypothetischen) Selensauerstoffsäuren, die ausser Selen und Stickstoff auch noch Sauerstoff und Wasserstoff, bzw. durch organische Reste substituierten Wasserstoff in der Molekel enthalten.

Die dritte Gruppe endlich bilden die Addukte verschiedener Selenverbindungen mit Ammoniak und Aminen.

Ganz im Gegensatz zu seinem Schwefelanalogen, bei dem neben den vier Stickstoffsulfiden ⁺) $(NS)_4$, $(NS)_2$, $(NS)_x$ und N_2S_4 eine ganze Reihe von Derivaten bekannt sind, ist das Stickstoffselenid, $(NSe)_x$, bisher der einzige Vertreter seiner Gruppe.

Die Gruppe der Amide und Imide leitet sich formal von den Selenoxiden (Selensauerstoffsäureanhydriden) und den Selensauerstoffsäuren ab. Dabei wird formal Sauerstoff durch das isostere NH und die Hydroxylgruppe durch die Aminogruppe ersetzt.

Die Bildung der Addukte kann man sich vorstellen durch Anlagerung des freien Elektronenpaares des Stickstoffs im Ammoniak oder einem organischen Ammoniakderivat an die Elektronenlücke des Selen in einer Selenverbindung. Dabei wirkt die Selenverbindung als Lewis-Säure, die Stickstoffbase als Lewis-Base.

⁺) Wegen der Nomenklatur siehe Ber. dtsch. chem. Ges. 92, Nr. 7, XLVII (1959)

I. Stickstoffselenid

Das Stickstoffselenid ist schon recht lange bekannt. Bereits im Jahre 1859 wurde es als hellrotes, amorphes Pulver von äusserst explosiver Natur von F. WÖHLER und R. ESPENSCHIED ¹⁾ aufgefunden und ein Jahr später von R. ESPENSCHIED ²⁾ dargestellt. Die Autoren berechneten auf Grund ihrer Analysen eine Zusammensetzung Se_2N , doch vermutete R. ESPENSCHIED, dass die Verbindung noch Wasserstoff enthalte. Als wahrscheinlichste Zusammensetzung wurde von R. ESPENSCHIED die Formel $\text{Se}_6\text{N}_3\text{H}$ angegeben. Die tatsächliche Zusammensetzung aus Selen und Stickstoff im Atomverhältnis 1:1 wurde dann von L. VERNEUIL ³⁾ und später von W. STRECKER und L. CLAUS ⁴⁾ sichergestellt.

Über den Polymerisationsgrad ist bisher noch nichts mit Sicherheit bekannt, da eine einwandfreie Molekulargewichtsbestimmung bis heute nicht durchgeführt werden konnte. Jedoch sind mittels spektroskopischer Untersuchungen schon einige Hinweise auf die Molekelgrösse gegeben.

Das Stickstoffselenid wäre richtiger als Selenitrid zu bezeichnen, denn das Selen ist hierin zweifellos der positive Verbindungspartner, während der Stickstoff als der negative Bestandteil anzusehen ist. Das erhärtet allein schon aus der Tatsache, dass bei der Hydrolyse der Verbindung stets Ammoniak und niemals Selenwasserstoff entsteht.

Ebenso spricht ein Vergleich der Elektronegativitäten nach L. PAULING ⁵⁾ eindeutig für ein Selenitrid und keinesfalls für ein Stickstoffselenid:

N: 3,0; Se: 2,4.

Aus diesen Gründen ist eine Polarisierung der Selenstickstoffmolekel nach



als sicher anzusehen und dem zufolge die Bezeichnung Stickstoffselenid unrichtig. Die Nomenklaturkonferenz der JUPAC ⁶⁾ hat jedoch die obige Nomenklatur vorgeschlagen, weshalb sie in der vorliegenden Arbeit auch angewandt wird.

1. Bildung von Stickstoffselenid

Stickstoffselenid entsteht immer bei der Reaktion von Verbindungen des Selen der Oxidationsstufe +4 mit gasförmigem oder flüssigem Ammoniak in verschiedener, meist sehr geringer Ausbeute. Die erste Bildung von Stickstoffselenid beobachteten F. WÖHLER und R. ESPENSCHIED ^{1, 2)}. Die beiden Autoren leiteten mit Luft oder Wasserstoff verdünntes, trockenes Ammoniakgas über Selentetrachlorid, das in einem langen, weiten Glasrohr ausgebreitet und mit einer Schnee-Kochsalz-Mischung gut gekühlt war. Das Selentetrachlorid wurde dabei anfangs grün und verwandelte sich dann unter Volumenvergrößerung in eine braune Masse. Diese bestand aus Stickstoffselenid, Selen und Ammoniumchlorid und enthielt noch unverändertes Selentetrachlorid. Durch Schütteln des Reaktionsproduktes mit Wasser und einer Kaliumcyanidlösung erhielten die Autoren relativ reines, orangegelbes Stickstoffselenid.

Da dieses Verfahren häufig zu Explosionen führte, schlammte L. VERNEUIL ³⁾ das Selentetrachlorid in CS_2 auf und leitete in diese Suspension trockenes Ammoniakgas ein. Die sich zuerst abscheidenden braunen Flocken nahmen bald eine orangegelbe Farbe an und bestanden aus Stickstoffselenid, das noch durch etwas freies Selen und selenige Säure sowie Ammoniumchlorid verunreinigt war. Bei der Reaktion entstand stets freier Stickstoff.

V. LENHER und E. WOLESENSKY ⁷⁾ erhielten Stickstoffselenid durch Einleiten von Ammoniak in eine stark verdünnte Lösung von Selenoxychlorid in Benzol oder Toluol bei niedriger Temperatur.

Nach W. PRANDTL und P. BORINSKI ⁸⁾ bildet sich Stickstoffselenid auch bei der Einwirkung von trockenem Ammoniak auf eine Suspension von $\text{SeCl}_4 \cdot \text{SO}_3$ in Schwefelkohlenstoff.

Ausführlicher beschäftigten sich erst W. STRECKER und L. CLAUS ⁴⁾ mit Stickstoffselenid. Während bisher das Stickstoffselenid immer mit gasförmigem Ammoniak dargestellt worden war, arbeiteten die Autoren in der Hauptsache mit flüssigem Ammoniak. Bei der Reaktion von Diselendichlorid, Diselendibromid, Selentetrachlorid, Selentetrabromid und Selenoxychlorid in organischen Lösungsmitteln mit flüssigem Ammoniak entstand stets in mehr oder weni-

ger grosser Ausbeute Stickstoffselenid. Bei Diselendichlorid und Diselendibromid wurden halogenhaltige Verbindungen erhalten, denen die empirische Formel Se_2NCl bzw. $\text{Se}_2\text{N}_2\text{Br}$ zugeschrieben wurde.

H. B. VAN VALKENBURGH und J. C. BAILAR ⁹⁾ stellten Stickstoffselenid durch Einleiten von trockenem Ammoniak in eine verdünnte Lösung von Diselendichlorid in CS_2 , analog der Darstellung von Stickstoffsulfid her.

H. J. EMELEUS und H. L. RILEY ¹⁰⁾ beschreiben eine mögliche Bildung von Stickstoffselenid bei der Oxidation von Ammoniak mit Selendioxid, die in der Hauptsache zu Stickstoff und Wasser führt.

Da bei Verwendung halogenhaltiger Ausgangsstoffe als Nebenprodukt Ammoniumhalogenid und durch Ammonolyse halogenhaltige Zwischenprodukte entstehen, die nicht restlos zu Stickstoffselenid umgesetzt werden, durch Lösungsmittel nicht mehr von Stickstoffselenid zu trennen sind und so dem Endprodukt einen unvermeidlichen Halogengehalt erteilen, führten W. STRECKER und H. E. SCHWARZKOPF ¹¹⁾ die Umsetzung mit Selenigsäureestern aus. Bei der Reaktion des Methyl- oder Äthylesters der selenigen Säure in organischen Lösungsmitteln mit gasförmigem oder besser flüssigem Ammoniak erhielten die Autoren nach Abtrennung der Nebenprodukte Selen und selenige Säure völlig reines Stickstoffselenid. Nach dem in neuester Zeit von J. JANDER und V. DOETSCH ^{12, 13)} entwickelten schnelleren und einfacheren Verfahren erhält man reines Stickstoffselenid durch Ammonolyse von Selendioxid mit flüssigem Ammoniak im Stahlautoklaven. Auch die entsprechende Ammonolyse von Selentetrachlorid und Selentetrabromid führt zu reinem Stickstoffselenid.

2. Darstellung von Stickstoffselenid

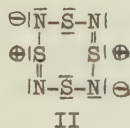
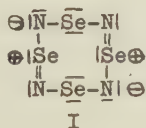
Die Darstellung von Stickstoffselenid erfolgte in der vorliegenden Arbeit stets nach W. STRECKER und H. E. SCHWARZKOPF ¹¹⁾. Der dazu benötigte Selenigsäurediäthylester wurde nach der Vorschrift von W. STRECKER und H. E. SCHWARZKOPF hergestellt, das zur Darstellung des Esters verwendete Selenoxychlorid wurde nach Vor-

schriften von O. HÖNIGSCHMID und L. GÖRNHARDT ¹⁴⁾ und V. LENHER ¹⁵⁾ erhalten.

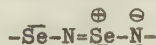
3. Eigenschaften und Reaktionen des Stickstoffselenids

a) Konstitution des Stickstoffselenids

Die Konstitution des Stickstoffselenids ist bis heute noch völlig ungeklärt. Die einzigen konkreten Hinweise geben J. JANDER und V. DOETSCH ^{12, 13)}. An Hand von Farbbetrachtungen, Röntgenaufnahmen und Infrarotaufnahmen werden Struktur und Molekülgrösse des Stickstoffselenids diskutiert. Die Röntgenaufnahmen ähneln denen des Tetrastickstofftetrasulfids, nicht aber denen des Distickstoffdisulfids oder des polymeren Stickstoffsulfids. Die dimere oder polymere Form scheiden demnach aus, obwohl die völlige Unlöslichkeit des Stickstoffselenids auf eine hochpolymere Struktur schliessen liesse. Die Zahl der Banden schliesst auch die monomere Form aus. Das IR-Spektrum zeigt das Fehlen von Doppelbindungen und 1 1/2-fach Bindungen zwischen Selen und Stickstoff. Man wird dadurch zur Annahme von ketten- bzw. ringförmigen oder netzförmig verzweigten Selenstickstoffmolekeln mit weitgehendem Valenzausgleich geführt. Ein Ring aus vier Molekeln wie bei N₄S₄ wäre mit diesem Ergebnis zu vereinbaren. Nach mehreren Angaben ^{4, 16, 17)} soll die Konstitutionsformel des Stickstoffselenids (I) der des Stickstoffsulfids (II) analog sein.



Es ist allerdings sehr gewagt, für eine Verbindung, deren Molekulargewicht man noch nicht einmal kennt, eine Konstitutionsformel zu postulieren. Allerdings dürfte eine Atomanordnung



schon im Hinblick auf die moderne Valenzlehre als sicher anzuse-

hen sein.

Auch die Kristallform soll nach Untersuchungen von W. STRECKER und H. E. SCHWARZKOPF ¹¹⁾ sowie M. J. BUEGER ¹⁸⁾ analog der des Stickstoffsulfids monoklin pseudotetragonal sein.

b) Physikalische Eigenschaften

α) Literatur

Reines Stickstoffselenid ist ein hellorangefarbenes Pulver. Seine auffälligste Eigenschaft ist seine sehr ausgeprägte Neigung zu heftigsten Explosionen. Schon eine leichte Berührung mit dem Spatel genügt, um es zur Explosion zu bringen. Trockenes Stickstoffselenid explodiert gelegentlich sogar spontan. Man ist daher genötigt, reines Stickstoffselenid nie in grösseren Mengen und nie in Glasstöpselflaschen aufzubewahren. Am besten bewahrt man Stickstoffselenid unter Wasser auf. Auch in unreiner Form ist seine Explosivität wesentlich herabgesetzt.

W. STRECKER und L. CLAUS ⁴⁾ hatten die Brisanz der Selenstickstoffexplosion bestimmt. Bei der TRAUZL-Probe gaben 0,9 g Stickstoffselenid eine etwas grössere Erweiterung der Bohrung des Bleiblocks als eine ebenso grosse Menge Quecksilberazid. Unter einem Fallgewicht explodierte Stickstoffselenid bereits bei einer Fallhöhe von 7 cm, während Silberazid eine fünfmal grössere Fallhöhe zur sicheren Explosion benötigte. Nach A. VERNEUIL ³⁾ explodiert trockenes Stickstoffselenid ebenso leicht wie Silberazid, aber schwerer als Jodstickstoff.

Nach M. BERTHELOT und M. VIELLE ¹⁹⁾ beträgt die Bildungswärme eines Mols Stickstoffselenid, bestimmt aus der Explosionswärme von nicht völlig reinem Produkt -42,6 kcal.

Eine weitere bemerkenswerte Eigenschaft des Stickstoffselenids ist seine völlige Unlöslichkeit. Nach früheren und eigenen, damit übereinstimmenden Versuchen ist Stickstoffselenid in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln praktisch unlöslich. Unlöslich ist Stickstoffselenid auch in Eisessig. Diese Beobachtung ist insofern von Bedeutung, als H. B. VAN VALKENBURGH und J. C. BAILLAR ⁹⁾ in Eisessig die kryoskopische Bestimmung des Molekulargewichtes

von Stickstoffselenid durchgeführt haben wollen. Die beiden Autoren hatten ein Molekulargewicht gefunden, das einer tetrameren Verbindung entspricht. Die Formel N_4Se_4 für das Stickstoffselenid, die bereits in der Literatur Eingang gefunden hat, ist in keiner Weise gesichert, und die sichere Konstitution noch immer ungeklärt. J. JANDER und V. DOETSCH^{12, 13)} bestätigen diesen auffallenden Widerspruch in der Löslichkeit.

B) Neue Untersuchungen

aa) Lösungsversuche

Stickstoffselenid wird in allen bisherigen Veröffentlichungen mit Ausnahme der von H. B. VAN VALKENBURGH und J. C. BAILAR⁹⁾ als in allen Lösungsmitteln unlöslich beschrieben. Diese Beobachtungen konnten in der vorliegenden Arbeit bestätigt werden. In den gebräuchlichsten Lösungsmitteln, wie Alkoholen, Äthern, Kohlenwasserstoffen usw. war weder bei Zimmertemperatur noch bei höherer Temperatur eine Löslichkeit festzustellen (Versuch 1). In Selenoxychlorid und in siedendem Dimethylsulfoxid war eine scheinbare Löslichkeit zu beobachten, jedoch wird die Selenstickstoffmolekel dabei zerstört. In Selenoxychlorid geschah dies mitunter sogar explosionsartig. Wasserfreie Ameisensäure löst ebenfalls etwas Stickstoffselenid. Beim Erhitzen tritt jedoch sofort Zersetzung ein unter Abscheidung von rotem Selen. Eine ähnliche Erscheinung wurde in Phosphoroxychlorid beobachtet (Versuch 2).

Dioxan besitzt ein geringes Lösungsvermögen für Stickstoffselenid. Die Lösung ist auch in der Siedehitze beständig und schwach gelborange gefärbt. Allerdings waren es hier auch nur Spuren, die gelöst wurden. Eine Wägung war nicht möglich (Versuch 3).

bb) Bestimmung des Molekulargewichtes

Da infolge der äusserst geringen Löslichkeit des Stickstoffselenids eine Bestimmung des Molekulargewichtes nach der kryoskopischen Methode nicht in Frage kam, wurde versucht, das Molekulargewicht nach der ebullioskopischen Methode zu bestimmen. Da-

bei wird die Erhöhung des Siedepunktes gemessen, die ein Lösungsmittel durch einen gelösten Stoff erfährt. Das Molekulargewicht M wird dabei nach folgender Gleichung berechnet:

$$M = \frac{E K}{L \Delta} 1000$$

E = Einwaage des gelösten Stoffes in g

L = Menge des Lösungsmittels in g

K = ebullioskopische Konstante (für Dioxan nach D'ANS-LAX = 3,13)

Δ = Siedepunktserhöhung

Zur Bestimmung des Molekulargewichtes wurde Stickstoffselenid in reinstem Dioxan gelöst. Die eingebrachte Menge Stickstoffsele-
lenid war nicht wägbare und wurde nicht einmal vollständig gelöst. Umgekehrt ergab sich aus einer Überschlagsrechnung, dass unter Zugrundelegung von N_4Se_4 etwa 10 mg Substanz gelöst werden müssten, um eine Siedepunktserhöhung $\Delta = 1/100^\circ C$ zu erhalten. So mussten diese Versuche als aussichtslos abgebrochen werden (Versuch 4)

c) Chemische Eigenschaften

α) Literatur

Stickstoffselenid ist chemisch recht reaktionsfähig. Jedoch sind nur wenige Umsetzungen bekannt, da fast alle Reaktionen wegen seiner hohen Instabilität zum Zerfall in die Elemente führen. Beim Erhitzen auf etwa $100^\circ C$ oder auf leichten Schlag oder Druck zerfällt Stickstoffselenid explosionsartig. Als Reaktionsprodukte erscheinen Stickstoff und rotes Selen. Gleichzeitig tritt ein intensiver Geruch nach Selenwasserstoff auf ^{4, 11)}.

Eigentliche chemische Umsetzungen sind nicht viele durchgeführt worden, wie auch sonst nur wenige Arbeiten über Stickstoffsele-
nid bekannt sind.

Bei der Einwirkung von unverdünntem Chlor oder Brom auf Stickstoffsele-
nid erfolgt nach R. ESPENSCHIED ²⁾, W. STRECKER und L. CLAUS ⁴⁾ sowie W. STRECKER und H. E. SCHWARZKOPF ¹¹⁾ Explosion. Ebenfalls Explosion tritt ein bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffgas, konzentrierter Salzsäure, sowie nach eigenen Beobachtungen gelegentlich auch mit konzentrierter Salpetersäure oder

Selenoxychlorid. Mit festem oder gelöstem Jod reagiert Stickstoffselenid nach den gleichen Autoren ⁴⁾ nicht. Mit geschmolzenem Jod erfolgt Explosion.

Als Endprodukte der vorsichtigen Chlorierung und Bromierung erhält man sehr wahrscheinlich SeCl_4 und $(\text{NH}_4)_2\text{SeBr}$ ⁴⁾. Letzere Verbindung ist auch auf anderem Wege zugänglich ²⁸⁾.

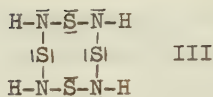
Nach H. B. VAN VALKENBURGH und J. C. BAILLAR ⁹⁾ soll bei halbstündigem Durchleiten von Ammoniak durch eine Lösung (!) von Stickstoffselenid in Schwefelkohlenstoff eine rote Lösung entstehen. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels soll ein dunkelrotes, schweres Öl zurückbleiben, das dem bei der Einwirkung von Ammoniak auf Stickstoffsulfid gebildeten Öl ähnlich sein soll. Abgesehen von der völligen Unlöslichkeit des Stickstoffselenids in Schwefelkohlenstoff wurde bei der Nachprüfung dieser Arbeit selbst bei mehrstündigem Durchleiten von Ammoniak durch eine Suspension von Stickstoffselenid in CS_2 keine Reaktion des Selenids mit Ammoniak beobachtet. Lediglich eine Reaktion des Schwefelkohlenstoffs mit Ammoniak wurde festgestellt, die durch einen Blindversuch sichergestellt wurde (Versuch 5).

Gegen Wasser, verdünnte Laugen und Säuren und gegen Natriumcyanidlösung ist Stickstoffselenid relativ beständig. Beim Erhitzen mit Säuren und Laugen erfolgt Hydrolyse. Dabei wird nach übereinstimmenden Untersuchungen ^{2, 3, 11)} der gesamte Stickstoff als Ammoniak entbunden. Ferner entstehen Selenit, Selenid und stets freies Selen.

B) Neue Untersuchungen

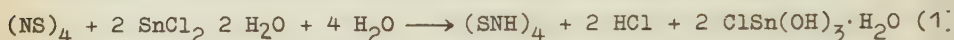
aa) Reduktion des Stickstoffselenids

Neben der Suche nach einem Lösungsmittel für Stickstoffselenid wurde viel Zeit und Arbeit darauf verwandt, das Stickstoffselenid zu reduzieren und es so analog dem Hydroschwefelstickstoff (Thiazylwasserstoff) III in Hydroselenstickstoff, $(\text{SeNH})_x$, überzuführen. Wegen der Unlöslichkeit des Stickstoffselenids mussten alle Reduktionsversuche in heterogener Reaktion durchgeführt werden.



αα) Reduktion mit Zinn(II)-chlorid

Stickstoffsulfid wird nach einer Reaktion, die H. WÖBLING ²¹⁾ aufgefunden hat, und die von A. MEUWSEN ²²⁾ und A. MEUWSEN und M. LÖSEL ²³⁾ verbessert wurde, nach der Gleichung



in glatter Reaktion mit einer Ausbeute von etwa 60 % reduziert. Es sollte versucht werden, diese Reaktion auch auf das Stickstoffselenid anzuwenden.

Stickstoffselenid wurde in Chloroform suspendiert. Chloroform wurde deshalb gewählt, weil A. MEUWSEN damit gute Erfolge erzielt hatte. Nach Zugabe von Zinn(II)-chlorid trat keine Reaktion ein. Etwas Wasser, das dem Reaktionsgemisch zugesetzt wurde, bewirkte aber eine sofortige Reaktion. Die wässrige Schicht färbte sich braun; das Stickstoffselenid, das sich vorher am Boden abgesetzt hatte, war aufgelöst worden. Viel Wasser bewirkte das Auftreten eines weissen, gallertigen Niederschlages, der auf Säurezusatz wieder in Lösung ging. An der Phasengrenzfläche hatte sich ein flockiger, brauner Niederschlag abgeschieden, der sich als ein Gemisch von Stickstoffselenid und freiem Selen erwies.

Die Reduktion des Stickstoffselenids war bis zum Selen erfolgt. Ein Teil war nicht reduziert worden (Versuch 6).

In Dimethylsulfoxid als "Lösungsmittel" wurden ähnliche Ergebnisse erzielt. Stickstoffselenid ist in Dimethylsulfoxid in der Hitze etwas löslich, denn die Lösung über dem Bodensatz war orangegelb gefärbt. In der Siedehitze wurde die Lösung mit Zinnchlorid versetzt. Dabei hellte sich die Lösung etwas auf. Die Lösung blieb auch nach dem Abkühlen völlig klar. Beim Versetzen mit Wasser trat ein voluminöser, gelblicher Niederschlag auf. Er bestand aus einer Zinnverbindung und freiem, rotem Selen (Versuch 7).

Bei einer Anzahl von Versuchen wurde das Stickstoffselenid in Dioxan gelöst. Die leicht orangefarbene Suspension wurde dann mehrere Stunden mit Zinnchlorid gerührt, das in Dioxan löslich ist. Auch hier wurde eine Reduktion bis zum elementaren Selen beobachtet (Versuch 8).

BB) Reduktion mit Natriumsulfit

Eine Suspension von Stickstoffselenid in Dioxan wurde mit einer wässerig-acetonischen Lösung von Natriumsulfit erhitzt. Es wurde auch hier eine teilweise Reduktion des Stickstoffselenids zu elementarem Selen beobachtet. Der grössere Teil der eingesetzten Verbindung war unverändert geblieben (Versuch 9).

ff) Reduktion mit Schwefelwasserstoff

Eine ätherische Suspension von Stickstoffselenid färbte sich beim Einleiten von Schwefelwasserstoff durch suspendierte Teilchen orangerot. Der nach einiger Zeit ausfallende rotbraune Niederschlag war elementares Selen (Versuch 10).

Bei der Reduktion des Stickstoffselenids in Dioxan schied sich beim Einleiten von Schwefelwasserstoff nach einiger Zeit ein grauschwarzes Produkt ab. Dieses bestand aus elementarem Selen und Schwefel (Versuch 11).

Auch mit Schwefelwasserstoff geht die Reduktion des Stickstoffselenids bis zum elementaren Selen.

dd) Reduktion mit Natriumdithionit

Stickstoffsulfid wird auch von Natriumdithionit relativ leicht zu Hydroschwefelstickstoff reduziert ²⁴⁾. Es sollte versucht werden, ob sich diese Reaktion auch auf Stickstoffselenid anwenden lässt. Dazu wurde das Stickstoffselenid in Dioxan suspendiert und nach Zugabe von Dithionit am Rückfluss erhitzt. Auf Zugabe von etwas Wasser bildete sich ein rotbrauner Niederschlag. Dieser wurde als ein Gemisch aus unverändertem Stickstoffselenid, elementarem Selen und Schwefel identifiziert (Versuch 12).

EE) Reduktion mit Lithiumalanat

Eine ätherische Suspension von Stickstoffselenid wurde mit Lithiumaluminiumhydrid behandelt. Nach einiger Zeit Kochen am Rückfluss hatte sich ein Teil der Substanz dunkel gefärbt. Das Reaktionsprodukt erwies sich als ein Gemisch aus unverändertem Stickstoffselenid und elementarem Selen (Versuch 13). Die Reduktion war auch mit Lithiumalanat unvollständig bis zum elementaren Selen erfolgt.

bb) Chromatographie

Bei der Darstellung von Tetrastickstofftetrasulfid, N_4S_4 , entsteht neben dem Hauptprodukt noch Heptaschwefelimid, S_7NH , in nach den Reaktionsbedingungen verschieden grosser Ausbeute. In neuerer Zeit wurde ausserdem noch Hexaschwefeldiimid, $S_6(NH)_2$, durch Adsorptionschromatographie an Al_2O_3 von J. WEISS⁽²⁵⁾ isoliert.

Ähnliche Verbindungen könnten auch bei der Darstellung der analogen Selenverbindung entstehen. Es wurde daher das Reaktionsprodukt einer chromatographischen Analyse unterzogen. Das Stickstoffselenid wurde nach der bekannten Vorschrift dargestellt, nur die Aufarbeitung des Rohproduktes wurde abgeändert. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit Wasser gewaschen, getrocknet und mit Schwefelkohlenstoff extrahiert. Die gelbe Lösung wurde durch eine Al_2O_3 -Säule laufen gelassen. Dabei bildeten sich zwei Zonen aus, eine braune und darüber eine gelbe. Nach dem Eluieren erwies sich die gelbe Zone als Schwefel, wohl aus dem Schwefelkohlenstoff stammend. Die braune Zone dunkelte über Nacht nach und wurde schwarzbraun. Sie bestand aus Selen. Eine neue Selenstickstoffverbindung konnte auf diese Weise nicht gefunden werden (Versuch 14).

4. Zusammenfassung

Das Stickstoffselenid ist die einzige bisher bekannte Verbindung, die nur Stickstoff und Selen in der Molekel enthält.

Die Bildung erfolgt durch Umsetzung von Selen(IV)-verbindungen mit Ammoniak. Über die Molekülgrösse und die Konstitution bestehen noch weitgehend Unklarheiten, da wegen der völligen Unlöslichkeit des Stickstoffselenids eine Molekulargewichtsbestimmung nicht möglich war.

Die sehr grosse Neigung zu heftigen Explosionen hat bisher die Zahl der chemischen Umsetzungen sehr niedrig gehalten. Versuche, das Stickstoffselenid zu reduzieren, führten stets bis zum elementaren Selen. Ebenfalls führten die Versuche, durch Adsorptionschromatographie eine weitere Selenstickstoffverbindung zu isolieren, zu keinem Erfolg.

II. Umsetzungen von elementarem Selen mit Ammoniak und Aminen

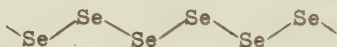
1. Konstitution von elementarem Selen ²⁶⁾

Wie der Schwefel kommt auch das Selen in mehreren, und zwar in drei roten und zwei schwarzen Modifikationen vor.

Von den roten Modifikationen sind zwei kristallin (α -Selen und β -Selen) und eine amorph. Sie sind alle in Schwefelkohlenstoff löslich und enthalten als Bauelemente Se_8 -Ringe.

Von den schwarzen Formen ist die eine bei Zimmertemperatur glasartig. Der Aufbau dieser Modifikation ähnelt weitgehend dem Aufbau hochoerhitzter Schwefelschmelzen. Mit Schwefelkohlenstoff lassen sich bei Zimmertemperatur etwa 40 % des Selen extrahieren. Dies ist der dem λ -Schwefel entsprechende, aus Se_8 -Ringen bestehende Anteil. Die übrigen 60 % stellen hochmolekulare Ringe mit etwa 500 Selenatomen dar.

Beim Erhitzen aller dieser Selenformen über 78°C erfolgt langsam eine Umwandlung in die bis zum Schmelzpunkt beständigste, hexagonal kristallisierende, "metallische" Modifikation. Sie besteht aus langen, parallel angeordneten, gewinkelten Se-Ketten:



(Se-Se-Abstand: $2,32 \text{ \AA}$). Am Rande des Kristalls vereinigen sich die Enden benachbarter Ketten, so dass auch hier ringförmige Moleküle für den Aufbau der Phase charakteristisch sind.

2. Umsetzungen von Selen mit Ammoniak

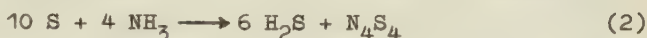
a) Umsetzungen von Schwefel mit Ammoniak ²⁷⁾

Elementarer, kristallisierter Schwefel löst sich in flüssigem Ammoniak bei Temperaturen unter $-11,5^\circ\text{C}$ nicht. Beim gelinden Erwärmen aber entstehen blaue Lösungen, die bei Zimmertemperatur beständig sind, und aus denen beim Erhitzen wieder Schwefel auskristallisiert ²⁸⁾. In diesen Lösungen kann man bei tiefer

Temperatur die Verbindungen



nachweisen ²⁹⁾. Bei Zimmertemperatur spielen sich in der Schwefellösung offenbar Solvolysenvorgänge ab, die zu einer Disproportionierung des Schwefels führen, und die wenigstens zum Teil durch die Bruttogleichung



beschrieben werden können ²⁸⁾. Bindet man den Schwefelwasserstoff durch Zusatz von Silberjodid, so kann nach O. RUFF und E. GEISEL ²⁸⁾ nach dem Verdampfen des Ammoniaks und der Zerstörung der Stickstoffsulfid-Ammoniakate Tetrastickstofftetrasulfid aus dem festen Rückstand der Reaktion mit organischen Lösungsmitteln extrahiert werden.

b) Literatur

Umsetzungen von elementarem Selen mit Ammoniak sind nur sehr wenige durchgeführt worden, wohl in der Hauptsache deswegen, weil beide Reaktionspartner entweder gar nicht oder nur in sehr geringem Ausmasse miteinander reagieren. Ebenso führte auch die Umsetzung von elementarem Selen mit Stickstoff zu keinem Erfolg. So stellte W. T. COOKE ³⁰⁾ fest, dass sich elementares Selen mit gasförmigem Ammoniak nicht umsetzt. Auch die durch elektrische Entladung erzeugte aktive Form des Stickstoffs zeigt nach Untersuchungen von R. J. STRUTT ³¹⁾ keine Einwirkung auf elementares Selen. Nach J. J. BERZELIUS ³²⁾ reagiert gasförmiges oder wässriges Ammoniak nicht mit Selen. E. C. FRANKLIN und L. A. KRAUS ³³⁾ finden eine Löslichkeit von Selen in flüssigem Ammoniak bei 25°C. Dagegen berichtet C. HUGOT ³⁴⁾, dass Selen in flüssigem Ammoniak zwischen -30°C und +10°C ganz unlöslich sei. Eine sehr mässige Löslichkeit von Selen in flüssigem Ammoniak beobachtete auch H. MC KEE ELSEY ³⁵⁾. Die gleiche geringe Löslichkeit wird von F. W. BERGSTROM ³⁶⁾ beschrieben, doch stellte dieser Autor auch eine geringe Reaktion unter Bildung von etwas Stickstoff-

selenid und Ammoniumselenid fest.

In neuester Zeit versuchten J. JANDER und V. DOETSCH ¹³⁾ die Umsetzung zwischen Selen und flüssigem Ammoniak. Danach ist rotes und schwarzes Selen in flüssigem Ammoniak praktisch unlöslich und reagiert nicht.

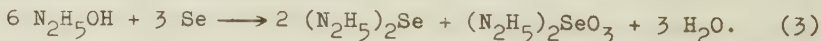
Die gleichen Autoren versuchten auch, eine Umsetzung durch anodische Oxidation herbeizuführen. Dazu wurde Selenpulver mit Graphitpulver vermischt, zu einer Elektrode gepresst und als Anode geschaltet. Mit Ammoniumazid und -bromid als Elektrolyten erfolgte an der Anode nur Entwicklung von Stickstoff. Hydrazin als Elektrolyt lieferte anodisch ein Gemisch von Selenid und Polyselenid, Ammoniumselenid als Elektrolyt brachte an der Anode Abscheidung von Selen.

3. Umsetzungen von Selen mit Aminen

a) Literatur

Über Umsetzungen von elementarem Selen mit Aminen ist in der Literatur im Gegensatz zu den Umsetzungen von Schwefel mit Aminen, die relativ häufig schon durchgeführt worden sind, noch weniger bekannt als über Umsetzungen mit Ammoniak. Der Grund dafür ist wohl wieder die sehr geringe Reaktionsbereitschaft der beiden Partner zueinander.

Nach H. MC KEE ELSEY ³⁵⁾ ist schwarzes Selen in flüssigem Äthylamin in geringem Masse löslich. Rotes Selen wird in flüssigem Äthylamin sofort schwarz. In Chinolin wird rotes, amorphes Selen nach Untersuchungen von A. P. SAUNDERS ³⁷⁾ ebenfalls sofort schwarz. Ähnlich wirken nach dem gleichen Autor auch Anilin, Pyridin und Piperidin. W. CORNELIUS ³⁸⁾ fand, dass elementares Selen mit Diarylaminen nicht reagiert. Nach J. JANNEK und J. MEYER ³⁹⁾ löst sich Selen in überschüssigem Hydrazoniumhydroxid mit roter Farbe und bildet Hydrazoniumsalze des Selenwasserstoffs und der seleniger Säure nach



F. B. GRIBNAU ⁴⁰⁾ beobachtete ebenfalls die Löslichkeit von ro-

tem und schwarzem Selen in 50 %iger N_2H_5OH -Lösung bei Siedetemperatur mit intensiv rotbrauner Farbe ähnlich den Lösungen in NaOH und KOH. Nach G. CALCAGNI ⁴¹⁾ löst sich Selen auch langsam in einer wässerigen Ammoniaklösung vom spezifischen Gewicht 0,888.

F. W. BERGSTROM ⁴²⁾ beobachtete, dass Kaliumamid mit Selen sowohl bei Zimmertemperatur als auch bei $-33^{\circ}C$ sehr heftig reagiert. Der zuerst gebildete weisse Niederschlag enthält neben Kaliumselenid eine sehr explosive Substanz. Der Autor nimmt an, dass es sich dabei wahrscheinlich um ein Kaliumsalz des Selenamids oder Selenimids handelt.

b) Neue Untersuchungen

Obwohl wenig Hoffnung auf Erfolg gegeben war, wurde das Verhalten von elementarem roten und schwarzem Selen gegen Amine untersucht.

In flüssigem Methylamin ist rotes Selen mit dunkelroter Farbe löslich. Beim Abziehen des Lösungsmittels blieb das Selen unverändert zurück. Eine Reaktion hatte nicht stattgefunden. Schwarzes Selen färbte Methylamin leicht gelb. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels blieb etwas rotes Selen zurück. Auch hier war keine Reaktion zu bemerken.

In Übereinstimmung mit H. MC KEE ELSEY ³⁵⁾ löst sich schwarzes Selen etwas in flüssigem Äthylamin. Rotes Selen wird in Äthylamin sofort schwarz. Eine Reaktion war nicht zu beobachten. In Dimethylamin und Diäthylamin und ebenso in Triäthylamin ist rotes und schwarzes Selen unlöslich. Die gleiche Unlöslichkeit wurde in Pyridin und Piperidin festgestellt. Beide Selenmodifikationen waren auch in Anilin völlig unlöslich (Versuch 15).

4. Zusammenfassung

Im Gegensatz zu elementarem Schwefel reagiert elementares Selen mit Ammoniak und Aminen praktisch nicht. Selen ist in Ammoniak und Aminen auch nahezu unlöslich. Eine Reaktion ist nur in einem Fall in geringem Masse festgestellt worden. Mit Aminen tritt nie eine Reaktion ein.

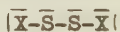
III. Umsetzungen von Selenhalogeniden mit Ammoniak und Aminen

Die Reaktion der Selenhalogenide mit Ammoniak ist die am längsten bekannte Umsetzung, die zur Bildung von Stickstoffselenid führt. So ergab sich aus der Reaktion von Selentetrachlorid mit Ammoniak die Entdeckung des Stickstoffselenids durch F. WÖHLER und R. ESPENSCHIED ¹⁾. Auch die Umsetzung von Diselendihalogeniden mit Ammoniak ist mehrfach durchgeführt worden ^{4, 9)}. Eine Umsetzung von Selenhexahalogeniden, von denen bis heute nur das Hexafluorid bekannt ist, ist noch nicht beschrieben. Ebenso sind Reaktionen der Selenhalogenide mit Aminen kaum durchgeführt worden.

1. Umsetzungen von Diselendihalogeniden

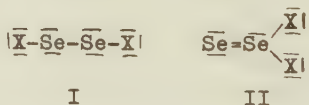
a) Konstitution der Diselendihalogenide

Während über die Konstitution der Dischwefeldihalogenide bereits weitgehend Klarheit herrscht - der lineare Aufbau



ist weitgehend sichergestellt -, ist die Atomanordnung der entsprechenden Diselendihalogenide noch umstritten.

Es stehen hier zwei isomere Formen zur Diskussion: die geradkettige, symmetrische Form I und die asymmetrische "Selenoselenid"-Form II.



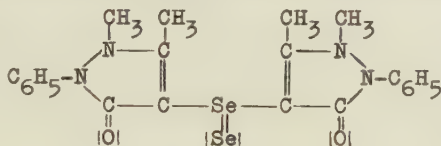
Auf Grund der bisherigen Untersuchungen pflegt man der asymmetrischen Form den Vorzug zu geben.

So schreiben E. DIVERS und M. SHIMOSE ⁴³⁾ auf Grund gemeinsamer Eigenschaften der Lösungen von Selen und Diselendichlorid in rauchender Schwefelsäure den darin gebildeten Verbindungen eine ähnliche Konstitution zu:



Daraus ergibt sich auch für Se_2Cl_2 die Struktur II.

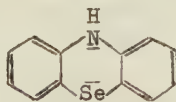
F. v. KONEK-NORWALL ⁴⁴⁾ sowie F. v. KONEK und O. SCHLEIFER ⁴⁵⁾ beschreiben die Bildung eines Di-antipyryl-diselenids III bei der Einwirkung von 1 Mol Se_2Cl_2 auf 2 Mol Antipyrin. Die Autoren



III

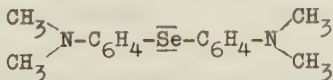
postulieren hierbei die Selenoselenid- Struktur, weil das Diselenid mit konzentrierter Salzsäure sofort oder auch bei längerem Kochen mit Benzol 1 g-Atom Selen unter Bildung von Di-antipyryl-selenid abspaltet, während die analoge Schwefelverbindung sich löst. Die Autoren schliessen daraus auch auf eine unsymmetrische Konstitution des Diselendichlorids. Diese Schlussfolgerung ist jedoch nicht berechtigt, da sämtliche Diselenide thermisch unter Abspaltung von Selen in Selenide verwandelt werden ⁴⁶⁾.

Auch das nach W. CORNELIUS ³⁸⁾ und P. KARRER ⁴⁷⁾ bei der Umsetzung von Diselendichlorid mit Diphenylamin entstehende Seleno-diphenylamin IV wird unter Abspaltung von Selen gebildet,



IV

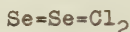
was als ein Kriterium für die asymmetrische Form des Chlorids gelten könnte. Ebenso erfolgt die Bildung von 4,4'-Tetramethyldiamino-diphenylselenid V nach O. BEHAGEL und K. HOFMANN ⁴⁸⁾



V

aus Diselendichlorid und Dimethylanilin unter Abspaltung von Selen, was ebenfalls für eine asymmetrische Form des Chlorids spricht.

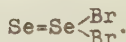
Die Reaktionen zwischen Diselendichlorid und Olefinen, bei denen unter Abscheidung von Selen halogenierte Alkylselenide entstehen, lassen sich nach C. E. BOORD und F. F. COPE ⁴⁹⁾ am besten mit der unsymmetrischen Form des Chlorids formulieren. Nach C. P. SMYTH und Mitarbeitern ⁵⁰⁾ steht das Dipolmoment ebenfalls mit der unsymmetrischen Form besser im Einklang als mit der gestreckten Form. Es wird angenommen, dass die Se_2Cl_2 -Molekel die Struktur



in Form eines unregelmässigen Tetraeders aufweist, oder dass ein Gemisch dieser Form mit der gestreckten vorliegt.

Im Gegensatz zu allen diesen Forschern sind hingegen M. PRASAD und S. S. DHARMATTI ⁵¹⁾ der Ansicht, dass ein Vergleich des beobachteten Wertes der magnetischen Suszeptibilität mit den berechneten Werten der beiden Formen durchwegs bessere Übereinstimmung für die gestreckte Form ergibt.

Ebenso wie die Struktur des Diselendichlorids ist auch die Struktur des Diselendibromids noch nicht völlig geklärt. Man neigt jedoch auch hier zur Annahme einer unsymmetrischen Form



So ergeben sich aus dem Verhalten von Se_2Br_2 bei der Umsetzung mit organischen Verbindungen Hinweise auf die Struktur der Molekel ^{52 - 55)}.

Jedoch entspricht auch beim Bromid der für die magnetische Suszeptibilität experimentell ermittelte Wert nach Untersuchungen von M. PRASAD und S. S. DHARMATTI ⁵¹⁾ besser dem rechnerisch ermittelten Wert der gestreckten Struktur.

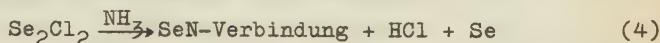
b) Theoretische Überlegungen

α) Umsetzungen von Diselendihalogeniden mit Ammoniak

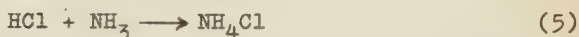
Bei der Reaktion von Dischwefeldichlorid mit Ammoniak bildet sich Tetrastickstofftetrasulfid. Die Reaktion verläuft über mehrere Zwischenstufen, von denen bisher noch keine durch Iso-

lierung eines Zwischenproduktes bewiesen werden konnte. Bei der Reaktion von Diselendichlorid mit Ammoniak wird als Endprodukt Stickstoffselenid erhalten ^{4, 9)}. Auch hier verläuft die Reaktion über mehrere, bis heute noch hypothetische Zwischenverbindungen.

Lässt man Ammoniak auf Diselendichlorid einwirken, so erfolgt unter Abspaltung von Chlorwasserstoff die Bildung einer Selenstickstoffverbindung. Gleichzeitig beobachtet man stets das Auftreten von grösseren Mengen an freiem Selen:

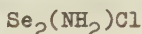


Der entstehende Chlorwasserstoff wird durch überschüssiges Ammoniak nach

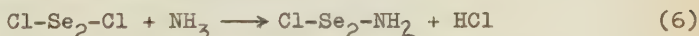


zu Ammoniumchlorid, das ebenfalls ausfällt.

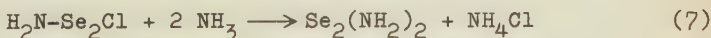
Über die Natur der hypothetischen und unbeständigen intermediären Selenstickstoffverbindungen sind bisher kaum Aussagen gemacht worden. Theoretisch müsste bei Ammoniaküberschuss, der stets vorhanden ist, wenn man mit flüssigem oder gasförmigem Ammoniak Umsetzungen vornimmt, primär eine Verbindung



nach folgender Gleichung entstehen:

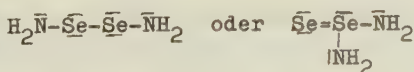


Als weiteres Produkt der Aminierung sollte dann nach



ein Diamid entstehen.

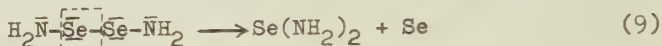
Ohne der Entscheidung, welche Struktur die Diselendihalogenide wirklich besitzen, vorgreifen zu wollen, soll in der vorliegenden Arbeit der unsymmetrischen Form der Vorzug gegeben werden. Diese Struktur erklärt besser die Abspaltung von Selen aus der als erstes Reaktionsprodukt angenommenen hypothetischen Selenstickstoffverbindung:



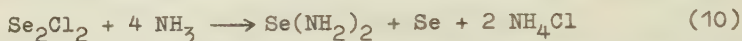
Aus der unsymmetrischen Verbindung wäre eine Abspaltung von elementarem Selen ohne weiteres denkbar:



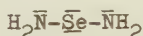
Dagegen ist eine Selenabspaltung aus der symmetrischen Form nicht so leicht möglich:



Als Endprodukt sollte dabei jeweils nach der Bruttogleichung

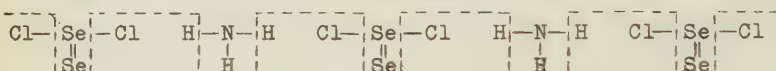


ein Selendiamid

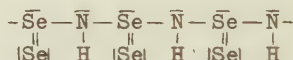


entstehen.

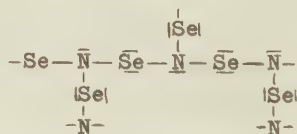
Wahrscheinlich verläuft die Reaktion jedoch zwischen mehreren Molekeln, denn sicher erfolgt der Angriff des Halogens nicht nur auf ein Wasserstoffatom des Ammoniaks:



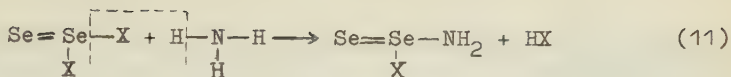
Auf diese Weise würde eine kettenförmige Selenstickstoffverbindung entstehen:



In dieser Verbindung könnte auch der dritte Wasserstoff des Ammoniaks noch substituiert werden. Nach Abspaltung des doppelt gebundenen Selen würde dann eine netzförmig verzweigte Verbindung entstehen, die ausser Selen und Stickstoff keine weiteren Elemente mehr enthält:

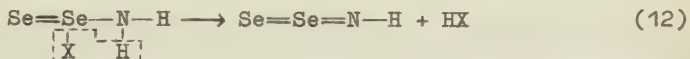


Die Abspaltung von Halogenwasserstoff aus Diselendihalogeniden mit Ammoniak kann auch anders verlaufen. Durch Angriff nur einer Molekel Ammoniak an das Halogenid könnte primär nach

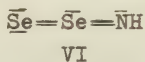


X = Cl, Br

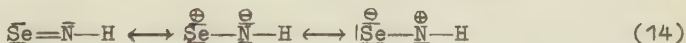
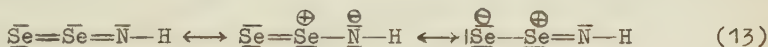
ein monosubstituiertes Selenhalogenid entstehen, das intramolekular Halogenwasserstoff abspaltet:



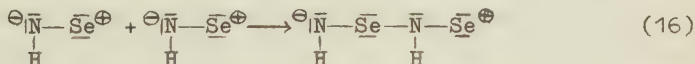
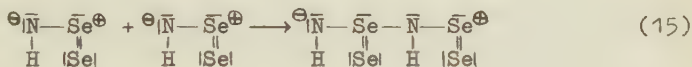
Auf diese Weise könnte ein Diselendiimid VI entstehen, das durch Selenabspaltung in Selenimid VII übergehen könnte.



Beide Verbindungen wären in der Lage, sich durch Mesomerie zu stabilisieren:



Ebenso sind beide Verbindungen in der Lage, sich nach Aufrichtung der Se=N-Doppelbindung in der Grenzform zu grösseren Molekelverbänden zusammenzulagern:



Nach diesem Schema könnten hochmolekulare, ketten- oder ringförmige Se-N-H-Verbindungen entstehen.

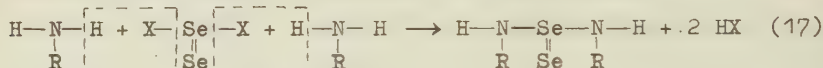
Unberücksichtigt soll hier die Möglichkeit bleiben, dass die Reaktion auch unter Ausbildung von Se=N-Doppelbindungen ablaufen kann.

Diese Schemata geben einen möglichen Ablauf der Umsetzungen wieder. Bei der Bildung der Verbindungen wird dabei vorausgesetzt, dass die Reaktionen einheitlich und quantitativ ablaufen. Es ist gut möglich, dass sich zwischen den einzelnen Ver-

bindungen Gleichgewichte ausbilden. Ebenso ist es möglich, dass die Umsetzungen nicht quantitativ ablaufen und sich so Gemische verschiedener Verbindungen bilden.

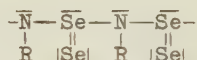
B) Umsetzungen von Diselendihalogeniden mit primären Aminen

Bei der Umsetzung von Diselendihalogeniden mit primären Aminen sollte man eine Reaktion erwarten, die primär nach

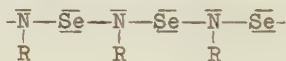


X = Cl, Br; R = Aryl-, Phenyl-.

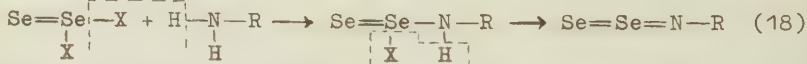
zur Bildung von N-substituierten Selenamiden führt. Sicher wird aber das zweite Wasserstoffatom ebenfalls substituiert werden. Es sollte also eine Kette



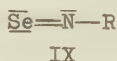
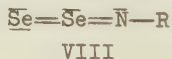
entstehen, die nach Abspaltung des doppelt gebundenen Selen einen N-substituierten Hydroselenstickstoff ergäbe:



Wie bei Ammoniak, so wäre auch bei primären Aminen die Möglichkeit vorhanden, dass die Halogenabspaltung nur mit einer Molekel Amin vor sich geht:



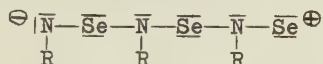
Hierdurch könnte ebenfalls ein Diselenimid, das am Stickstoff substituiert ist (VIII), oder durch Selenabspaltung ein N-substituiertes Selenimid IX entstehen.



Auch hier wäre die Möglichkeit einer Mesomeriestabilisierung vorhanden.

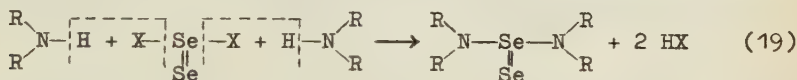
Durch Polymerisation nach Aufrichtung der Se=N-Doppelbindung

könnte z. B. aus IX ebenfalls ketten- oder ringförmiger N-Alkyl-Hydroselenstickstoff entstehen:

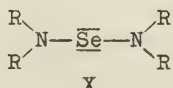


c) Umsetzungen von Diselendihalogeniden mit sekundären Aminen

Bei der Umsetzung der Diselendihalogenide mit sekundären Aminen ist nur mehr eine einfache Reaktion möglich:



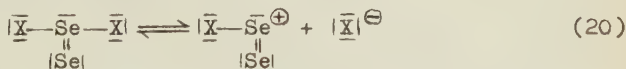
Auf diese Weise würde ein Tetraalkyl-diselendiamid oder, nach Abspaltung von einem Mol Selen ein Tetraalkyl-selendiamid X entstehen.



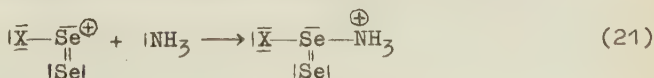
Mit tertiären Aminen ist eine Umsetzung dieser Art nicht mehr möglich.

d) Reaktionsmechanismus

Als Reaktionsmechanismus könnte bei allen diesen Reaktionen ein S_N1 -Mechanismus angenommen werden. Dazu müsste eine gewisse Dissoziation des Selenhalogenids nach



erfolgen, was gut anzunehmen ist. Durch das Kation X-Se_2^+ kann dann das Ammoniakmolekül nukleophil substituiert werden:



Aus der Übergangsverbindung dissoziiert ein Proton ab, das mit

dem vorher abdissoziierten Halogenidion Halogenwasserstoff bildet.

c) Literatur

Diselendihalogenide sind mit Ammoniak und Aminen schon relativ früh und relativ häufig umgesetzt worden. Im ersten Fall kommt es zur Bildung von Stickstoffselenid, im zweiten Fall erhält man organische Selenstickstoffverbindungen.

α) Umsetzungen von Schwefelhalogeniden mit Ammoniak und Aminen ⁵⁶⁾

Die analogen Umsetzungen der Schwefelhalogenide mit Ammoniak und Aminen sind bereits zahlreich durchgeführt worden. Die bekannteste Reaktion dieser Art ist die Darstellung von Tetrastickstofftetrasulfid, N_4S_4 .

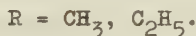
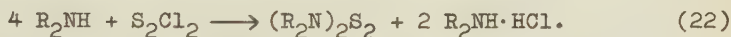
Bereits im Jahr 1835 beobachtete W. GREGORY ⁵⁷⁾ bei der Umsetzung von Dischwefeldichlorid mit Ammoniak eine Verbindung, die nur Schwefel und Stickstoff enthielt. Dieser Verbindung wurde dann von E. SOUBEIRAN ⁵⁸⁾ die Formel N_2S_3 zugeschrieben. J. FORDOS und A. GELIS ⁵⁹⁾ erkannten, dass in der festen, gelben Verbindung Schwefel und Stickstoff im Atomverhältnis 1:1 enthalten ist. Molekulargewichtsbestimmungen von A. ANDREOCCHI ⁶⁰⁾ und R. SCHENCK ⁶¹⁾ stellten später für die Verbindung die Formel eines Tetrastickstofftetrasulfids, N_4S_4 , sicher.

Tetrastickstofftetrasulfid entsteht immer als eines der Reaktionsprodukte bei der Umsetzung von Schwefelhalogeniden, wie SCl_2 , S_2Cl_2 oder auch SCl_4 mit Ammoniak. Bei den Verfahren, die zur Darstellung von N_4S_4 aus diesen Ausgangsstoffen ausgearbeitet worden sind ^{9, 62-66)}, wird immer im Prinzip Ammoniak in eine Lösung des Schwefelchlorids in einem indifferenten organischen Lösungsmittel eingeleitet.

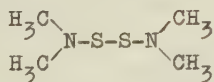
Die Bildung von N_4S_4 verläuft über verschiedene Zwischenstufen. Man erkennt dies daran, dass zunächst schwarze und grünliche Niederschläge entstehen, die nur langsam mit überschüssigem Ammoniak in das gelbe Substanzgemisch übergehen, das im wesentli-

chen aus N_4S_4 , S_7NH und NH_4Cl besteht. Diese Zwischenprodukte sind aber bis heute noch nicht einmal ihrer Bruttozusammensetzung nach bekannt; sie sind nicht beständig und konnten noch nicht isoliert werden.

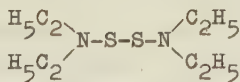
Nach A. MICHAELIS und K. LUXEMBOURG ⁶⁷⁾ setzt sich Dischwefeldichlorid mit Piperidin in Äther in lebhafter Reaktion unter Abscheidung von Piperidiniumchlorid zu einer schön kristallisierenden Verbindung der Zusammensetzung $(C_5H_{10}N)_2S_2$ um. Ebenso reagieren Dimethylamin und Diäthylamin unter Bildung wohlcharakterisierter Verbindungen nach der Gleichung



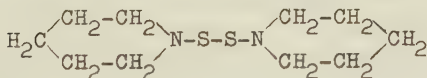
Tetramethyl-dischwefeldiamid (XI) stellt eine rötlichgelbe, stark riechende Flüssigkeit dar (Kp: $82-83^\circ C/22$ mm). Tetraäthyl-dischwefeldiamid (XII) ist eine lichtgelbe Flüssigkeit (Kp: $137-138^\circ C/29$ mm). Dischwefeldipiperidid (XIII) ist fest und kristallisiert in weissen Blättchen (F: $64^\circ C$). Alle drei Verbindungen sind gegen Wasser stabil, mit Säuren erfolgt Zersetzung.



XI



XII

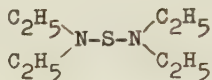


XIII

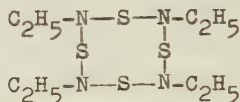
Die Autoren stellten auch bei der Einwirkung von 3 Mol Äthylamin auf 1 Mol Dischwefeldichlorid in ätherischer Lösung eine Reaktion fest. Nach Abziehen des Äthers der filtrierten Reaktionslösung blieb eine dicke, rötlichgelbe Flüssigkeit, die jedoch nicht zu analysieren war.

Setzt man Diäthylamin mit Schwefeldichlorid um, so bildet sich nach F. LENGFELD und J. STIEGLITZ ⁶⁸⁾ in glatter Reaktion Tetra-

äthyl-schwefeldiamid (XIV), ein hellbraunes Öl (Kp: 85-88°C/19 mm). Bei der Einwirkung von Schwefeldichlorid auf Äthylamin entsteht nach F. LENGFELD und J. STIEGLITZ⁶⁸⁾ Tetraäthyl-hydroschwefelstickstoff (XV). Dieser bildet ein hellgelbes, leicht bewegliches Öl von unangenehmem Geruch, das sich nicht destillieren lässt.



XIV



XV

β) Umsetzungen von Diselendihalogeniden mit Ammoniak

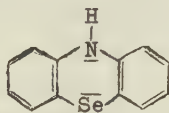
Nach W. STRECKER und L. CLAUS⁴⁾ bewirkt flüssiges Ammoniak auf reines Diselendichlorid heftige Zersetzung unter Abscheidung von rotem Selen. Lösungen von Se_2Cl_2 in Chloroform oder wasserfreiem Benzol schieden mit flüssigem Ammoniak ebenfalls Selen ab, das mit Spuren von Stickstoffselenid vermischt war. Bei der Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf eine ätherische Se_2Cl_2 -Lösung bildete sich eine chloridhaltige Selenstickstoffverbindung, der die Autoren die Zusammensetzung Se_2NCl zuschrieben. Nach den gleichen Autoren reagiert Diselendibromid ähnlich wie das Chlorid. In ätherischer Lösung wollten die Autoren eine bromhaltige Verbindung $\text{Se}_2\text{N}_2\text{Br}$ erhalten haben. Diese Verbindung wurde aber später von W. STRECKER und H. E. SCHWARZKOPF¹¹⁾ als nicht existent widerrufen.

Nach H. B. VAN VALKENBURGH und J. C. BAILAR⁹⁾ bildet sich bei der Einwirkung von gasförmigem Ammoniak auf eine verdünnte Lösung von Se_2Cl_2 in Schwefelkohlenstoff oder Äther in guten Ausbeuten Stickstoffselenid.

γ) Umsetzungen von Diselendihalogeniden mit Aminen

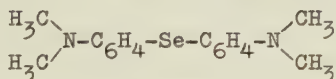
W. CORNELIUS³⁸⁾ hatte Diselendichlorid mit Diphenylamin umgesetzt und dabei in glatter Reaktion unter Abscheidung von Selen und HCl-Entwicklung einen braunen Körper erhalten, der nach dem

Umkristallisieren aus gelben Blättchen bestand. Die erhaltene Verbindung war Seleno-diphenylamin (XVI).



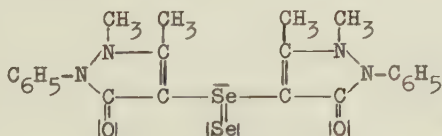
XVI

Nach O. BEHAGEL und K. HOFMANN⁴⁸⁾ entstehen bei der Reaktion von Diselendichlorid mit Dimethylanilin unter HCl-Entwicklung und ebenfalls unter Abscheidung von Selen nach dem Umkristallisieren farblose Nadeln von 4,4'-Tetramethyl-diamino-diphenylselenid (XVII).



XVII

Bei der Einwirkung von 1 Mol Diselendichlorid auf 2 Mol Antipyrin wird nach F. v. KONEK und O. SCHLEIFER⁴⁵⁾ ein Diantipyrinyl-diselenid (XVIII) erhalten, für das die Selenoselenid-Struktur postuliert wird.



XVIII

Alle diese Verbindungen sind keine echten Selenstickstoffverbindungen, weil eine Se-N-Bindung nicht vorhanden ist.

d) Neue Untersuchungen

Umsetzungen von Diselendihalogeniden mit Ammoniak führten in allen Fällen zur Zersetzung des Halogenids unter Abscheidung von freiem Selen. Eine Selenstickstoffverbindung konnte in keinem Fall isoliert werden (Versuch 16).

α) Umsetzungen von Diselendihalogeniden mit primären Aminen

Wenn bei der Reaktion von Diselendihalogeniden mit Ammoniak keine Selenstickstoffverbindungen gefasst werden konnten, so ist die Möglichkeit einer Isolierung eines solchen Produktes bei der Verwendung von primären Aminen vergrössert.

Bei der Umsetzung ätherischer Lösungen von Diselendichlorid und Äthylamin bildete sich anfangs ein hellfarbiger Niederschlag, dann wurde rotes Selen abgeschieden. Der Niederschlag bestand in der Hauptsache aus elementarem Selen und dem Hydrochlorid des Amins. Aus der ätherischen Lösung liess sich nach Abziehen des Lösungsmittels eine schmierige, gelbe Substanz isolieren, die sich sehr rasch unter Abscheidung von rotem Selen zersetzte. Die qualitative Analyse ergab die Anwesenheit von Selen und Amin; Chlorid konnte nur in Spuren nachgewiesen werden. Eine quantitative Analyse war wegen der sehr raschen Zersetzung nicht möglich (Versuch 17).

Die Umsetzung von Se_2Cl_2 mit Methylamin führte zu einem Produkt von noch grösserer Zersetzlichkeit (Versuch 18).

Ätherische Lösungen von Diselendihalogenid und Anilin reagieren ebenfalls miteinander. Es bildet sich sofort ein rotbrauner Niederschlag, der Selen und Halogen enthält. Das ätherische Filtrat war erst gelb, wurde allmählich grün und schliesslich tief dunkelgrün bis schwarzblau. Beim Abziehen des Äthers des Filtrats färbte sich die Lösung noch dunkler. Der resultierende schmierige Körper zersetzte sich schliesslich unter Selenabscheidung. Mit Wasser oder Alkohol gab dieser Rückstand eine intensiv blaue bis violette Lösung, die gegen Säuren stabil war. Mit Laugen wurde sie zerstört. Die gleiche Färbung wurde bei der Behandlung des rotbraunen Niederschlages mit Wasser erhalten. Eine Selenstickstoffverbindung konnte in keinem Fall erhalten werden (Versuch 19).

Es ist mit grosser Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass bei den Umsetzungen der Diselendihalogenide mit primären Aminen eine Reaktion in der gewünschten Richtung eingetreten ist. Dafür spricht schon die Bildung des Aminsalzes. Allerdings sind die gebildeten Reaktionsprodukte derart unbeständig, dass eine Iso-

lierung nicht möglich war.

B) Umsetzungen von Diselendihalogeniden mit sekundären Aminen

aa) Umsetzungen von Diselendihalogeniden mit Dialkylaminen

Beim Versetzen einer ätherischen Diselendibromid-Lösung mit einer ätherischen Lösung von Diäthylamin schied sich ein in der Hauptsache gelber Niederschlag aus, der dann eine orangegelbe bis rotbraune Farbe annahm. Nach dem Abfiltrieren war der Niederschlag rotbraun, das Filtrat gelb gefärbt.

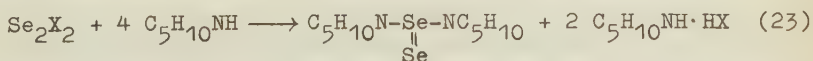
Der Niederschlag enthielt nahezu das gesamte eingesetzte Halogen und elementares Selen. Aus dem Filtrat konnte nach Abziehen des Lösungsmittels eine schmierige, gelbe Substanz gewonnen werden, in der qualitativ Selen und Amin, jedoch kein Halogen nachzuweisen war. Quantitative Analysen lieferten völlig unreproduzierbare Werte.

Aus dem gelben Filtrat kristallisierten nach längerem Stehen schwarze, violettglänzende Nadelchen von elementarem Selen aus (Versuch 20).

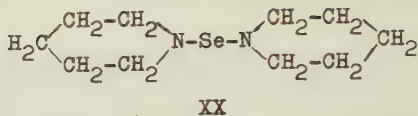
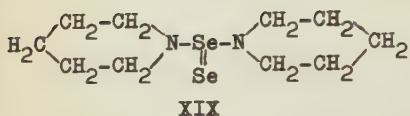
Bei der Reaktion von Diselendichlorid mit Dimethylamin in Tetrachlorkohlenstoff bildete sich anfangs eine rötliche Trübung, dann färbte sich die Lösung durch ausgeschiedenes Selen rot. Die filtrierte Lösung war gelb. Sie zersetzte sich beim Einengen schnell unter Abscheidung von Selen. Die qualitative Analyse ergab die Anwesenheit von Selen und Amin. Chlorid konnte nicht nachgewiesen werden (Versuch 21).

bb) Umsetzungen von Diselendichlorid mit Piperidin

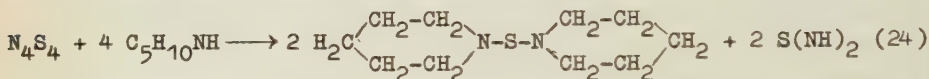
Lässt man auf eine Lösung von Diselendihalogenuid eine Piperidinlösung einwirken, so sollte man eine Reaktion nach



erwarten. Das entstehende Diselendipiperidid (XIX) und noch mehr das durch Selenabspaltung daraus entstehende Selendipiperidid (XX) könnte durchaus eine stabile Verbindung darstellen.



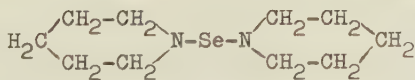
Das entsprechende Dischwefeldipiperidid (XIII) ist von A. MICHAELIS und K. LUXEMBOURG ⁶⁷⁾ dargestellt worden. Das analoge Schwefeldipiperidid wurde von M. GOEHRING und D. SCHUSTER ⁶⁹⁾ bei der Reaktion von überschüssigem Piperidin mit Tetrastickstofftetrasulfid unter milden Bedingungen erhalten:



Bei einer Blindprobe wurden durch Erhitzen einer Piperidinlösung in CCl_4 ebenfalls die verfilzten Nadelchen der halogenhaltigen Verbindung erhalten (Versuch 23).

Wegen dieser Reaktion zwischen Piperidin und Tetrachlorkohlenstoff wurde die Umsetzung dann in Äther durchgeführt. Beim Eintropfen einer ätherischen Se_2Cl_2 -Lösung in ätherische überschüssige Piperidinlösung bildete sich unter exothermer Reaktion ein dicker, weisser Niederschlag. Gleichzeitig wurde ein wenig eines gelben Produkts gebildet, das sich aber beim Umschütteln wieder löste. Der Niederschlag war nach dem Abfiltrieren rein weiss. Er bestand aus Piperidiniumchlorid und wenig elementarem Selen. Aus dem anfangs milchig trüben Filtrat kristallisierte beim Stehen eine leicht zersetzliche, farblose, teils quadratische, teils nadelförmige Verbindung aus. Sie enthielt qualitativ kein Halogen, aber Selen und Amin. Die Kristalle waren wasserlöslich. Sie schmolzen sehr unscharf zwischen 40 und 50°C . Qualitative Analysen lieferten in weiten Grenzen schwankende Werte. Jedoch waren die Bestimmungen nur sehr schwer durchzuführen. So zerflossen die Kristalle bereits beim Berühren mit dem Spatel. Ausserdem enthielten sie stets noch Äther, der niemals völlig entfernt werden konnte. Ein scharfes Trocknen, z. B. durch gelindes Erwärmen im Vakuum war nicht möglich, da sich die Verbindung dabei bereits zersetzte.

Es ist wahrscheinlich, dass es sich bei dieser Verbindung um Selendipiperidid (XXI) handelt. Die gefundenen Analysenwerte entsprechen in etwa den berechneten Werten (Versuch 24).



XXI

2. Umsetzungen von Selentetrahalogeniden

In der Literatur existieren bereits mehrere Beschreibungen von Umsetzungen von Selentetrahalogeniden mit Ammoniak. Die erste Umsetzung durch F. WÖHLER und R. ESPENSCHIED ¹⁾, die zur Entdeckung des Stickstoffselenids führte, ging von festem Selen-

tetrachlorid aus. In der Folgezeit wurde diese Reaktion mehrfach wiederholt und abgeändert.

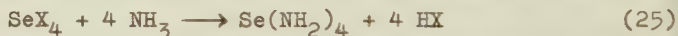
Auch Umsetzungen von Selentetrahalogeniden mit Aminen sind bereits einige Male durchgeführt worden.

a) Theoretische Überlegungen

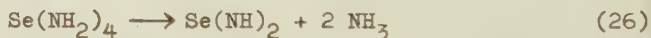
Lässt man Selentetrahalogenid mit Ammoniak reagieren, so bildet sich neben elementarem Selen und Ammoniumhalogenid in wechselnden Ausbeuten Stickstoffselenid. Über den Mechanismus dieser Reaktion sind bisher kaum Aussagen gemacht worden.

α) Umsetzungen von Selentetrahalogeniden mit Ammoniak

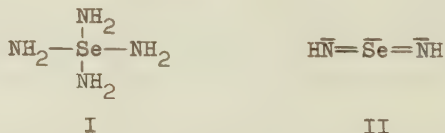
Theoretisch liesse sich bei der Umsetzung von Selentetrahalogenid mit Ammoniak unter Abspaltung von Halogenwasserstoff nach



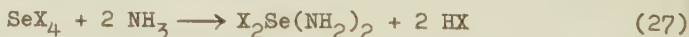
ein Selentetramid (I) erwarten. Dieses Tetramid könnte nun unter NH_3 -Abgabe nach



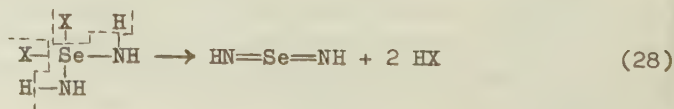
in Selendiimid (II) übergehen.



Das Selendiimid wäre auch zu erhalten, wenn primär nur eine teilweise Substitution des Halogens nach

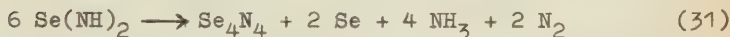
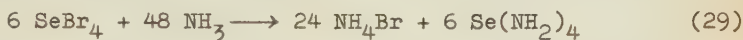


eintritt. Durch intramolekulare Halogenwasserstoffabspaltung nach

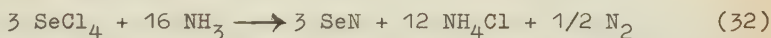


käme man zum Selendiimid.

Eine ähnliche Überlegung war bereits von W. STRECKER und L. CLAUS ⁴⁾ durchgeführt worden. Die Autoren postulierten für die Bildung des Stickstoffselenids folgenden Mechanismus, wobei sie für das Stickstoffselenid die damals wie heute unbewiesene Formel N_4Se_4 annahmen:



A. VERNEUIL ³⁾ hatte vorher für die Bildung von Stickstoffselenid eine Summengleichung



vorgeschlagen. Die Umsetzung ging jedoch in allen Fällen nicht quantitativ und einheitlich nach dem gegebenen Schema. So führte z. B. die Bestimmung des entstehenden Stickstoffs nicht auf das geforderte stöchiometrische Verhältnis.

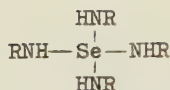
β) Umsetzungen von Selentetrahalogeniden mit Aminen

Eine Umsetzung von Selentetrahalogeniden mit Aminen könnte zur Klärung des Reaktionsmechanismus beitragen, da hier die Reaktion bei früheren Zwischenstufen stehen bleiben muss.

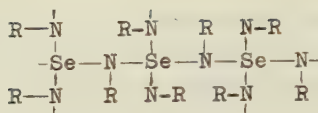
aa) Umsetzungen mit primären Aminen

Lässt man Selentetrahalogenid mit einem primären Amin reagieren, so könnte theoretisch, indem jedes Halogenatom mit einem Wasserstoffatom eines jeweils anderen Aminmoleküls Halogenwasserstoff abspaltet, ein substituiertes Selentetramid (III) entstehen. Durch Kondensation dieses Tetramids mit weiterem Tetrahalogenid unter Halogenwasserstoffabspaltung würde ein polymerer Körper (IV) entstehen.

Viel eher erfolgt jedoch eine Reaktion in der Art, dass eine Selenhalogenidmolekel durch zwei Amine substituiert wird und

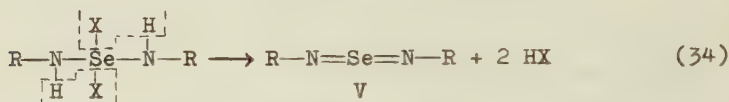
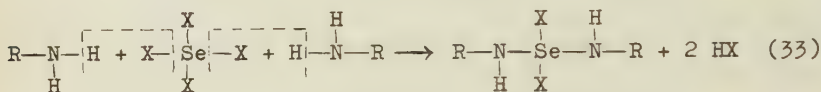


III



IV

dann durch intramolekulare Halogenwasserstoffabspaltung ein Selenendiimid (V) entsteht:

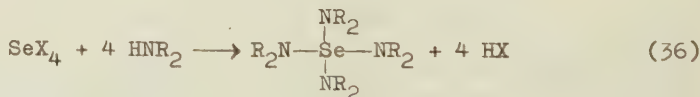


Das entstehende Diimid könnte durch Mesomerie stabilisiert sein:



bb) Umsetzungen mit sekundären Aminen

Eine Umsetzung von Selentetrahalogeniden mit sekundären Aminen erscheint theoretisch im Sinne der gewünschten Produkte weniger aussichtsreich, weil im sekundären Amin nur mehr ein bewegliches Wasserstoffatom vorhanden ist. Eine Reaktion könnte also nur durch eine Substitution der vier Halogenatome durch die disubstituierte Aminogruppe nach



eintreten. Eine derartige Verbindung dürfte aber durch die vier bereits recht grossen Substituenten am Selenatom schon recht unbeständig sein.

Eine Umsetzung von Selentetrahalogeniden mit tertiären Aminen ist im Sinne der gewünschten Verbindungen nicht mehr möglich. Hier könnte es lediglich zu einer Adduktbildung zwischen dem Tetrahalogenid und dem Amin kommen.

b) Literatur

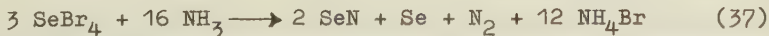
α) Umsetzungen mit Ammoniak

Die erste bekannte Umsetzung von Selentetrahalogenid mit Ammoniak überhaupt führte zur Entdeckung des Stickstoffselenids durch F. WÖHLER und R. ESPENSCHIED ^{1, 2)} im Jahre 1859. Die Autoren verwendeten dazu festes Selentetrachlorid, über das sie verdünntes Ammoniakgas leiteten. Etwas später verbesserte A. VERNEUIL ³⁾ diese Vorschrift, indem es das SeCl_4 in Schwefelkohlenstoff aufschlammte und in diese Suspension Ammoniak einleitete.

Nach W. STRECKER und L. CLAUS ⁴⁾ zersetzt sich festes SeCl_4 beim Übergiessen mit flüssigem Ammoniak stürmisch unter Abscheidung von freiem Selen. In einer Suspension von SeCl_4 in CS_2 bewirkt flüssiges Ammoniak zunächst das Auftreten einer tiefgrünen Färbung, die nach dem Verdunsten des Ammoniaks wieder verschwindet. Das endgültige Reaktionsprodukt ist nach den Autoren ein gelblich weisses, amorphes Pulver, das durch Wasser sofort in Selen und wenig Stickstoffselenid zerfällt. In organischen Lösungsmitteln ist dieses Produkt unlöslich. Bei dem Versuch, es zu sublimieren wurde es zerstört.

Selentetrabromid und flüssiges Ammoniak geben den gleichen Autoren zufolge eine ähnlich heftige Reaktion wie das Tetrachlorid. Bei der Einwirkung von trockenem Ammoniakgas auf eine Lösung von SeBr_4 in trockenem CS_2 oder ganz trockenem Benzol entsteht nach den Autoren Stickstoffselenid in reicher Menge. Als Verunreinigungen fallen dabei nur Ammoniumbromid und etwas elementares Selen an.

Während in benzolischer Lösung die entwickelte Stickstoffmenge der Gleichung



entspricht, wird in Schwefelkohlenstoff ein Vielfaches der Stickstoffmenge, wahrscheinlich durch Nebenreaktionen frei. Diese behindern jedoch die Bildung des Stickstoffselenids offenbar nicht. W. STRECKER und L. CLAUS führten auch die spurenweise Bildung von Stickstoffselenid aus Diselendichlorid und Ammoniak auf Ver-

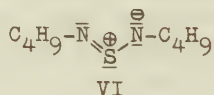
unreinigungen des Se_2Cl_2 durch SeCl_4 zurück.

Nach W. FRANDTL und P. BORINSKI ⁸⁾ entsteht Stickstoffselenid auch durch Einwirkung von trockenem Ammoniakgas auf $\text{SeCl}_4 \cdot \text{SO}_3$, das in Schwefelkohlenstoff suspendiert ist. Allerdings wurde die entstehende Verbindung nur wegen ihrer Explosivität als Stickstoffselenid angesehen und nicht näher analysiert.

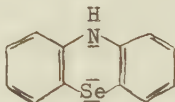
Bei der Ammonolyse von SeCl_4 und SeBr_4 entsteht nach Untersuchungen von J. JANDER und V. DOETSCH ^{12, 13)}, die erst in neuerer Zeit durchgeführt worden sind, reines Stickstoffselenid.

B) Umsetzungen mit Aminen

Lässt man ungefähr 6 Mol n-Butylamin auf 1 Mol Schwefeltetrachlorid in Chloroform einwirken, so kann man nach G. WEIS ⁷¹⁾ nach Abtrennung des n-Butylammoniumchlorids ein im Hochvakuum destillierbares Öl isolieren, das sich nach Analyse und Molekulargewicht als Di-n-butyl-schwefeldiimid (VI) erweist.



Analoge Versuche sind in der Selenreihe nur sehr vereinzelt durchgeführt worden. Nach W. CORNELIUS ³⁸⁾ erhält man bei der Einwirkung von Selenotetrachlorid auf Diphenylamin ein chlorhaltiges Selenodiphenylamin:



Nähere Angaben über diese chlorhaltige Verbindung werden vom Verfasser nicht gemacht.

Durch überschüssiges Phenylhydrazin wird Selenotetrachlorid nach O. HINSBERG ⁷²⁾ energisch zu amorphem Selen reduziert. Als weitere Produkte bilden sich Phenylhydrazoniumchlorid und ein dickflüssiges Oxidationsprodukt des Phenylhydrazins.

J. F. NORRIS ⁷³⁾ fand bei der Reaktion von Selenotetrabromid mit sekundären oder tertiären Aminen die Bildung von selenhaltigen

Doppelsalzen, während V. LENHER⁷⁴⁾ bei der Reaktion von Selen-tetrabromid mit organischen Aminsalzen die Bildung von Bromoseleniten feststellte.

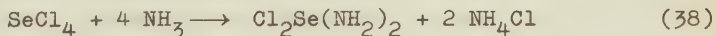
c) Neue Untersuchungen

α) Umsetzungen mit Ammoniak

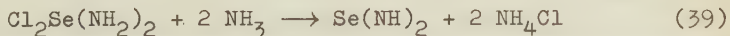
An neuen Versuchen zur Reaktion von Selen-tetrahalogeniden mit Ammoniak wurde bei der grossen und erschöpfenden Anzahl der in der Literatur beschriebenen Umsetzungen nicht mehr viele durchgeführt. Das Bestreben ging dahin, ein Zwischenprodukt der Synthese des Stickstoffselenids zu isolieren oder wenigstens wahrscheinlich zu machen.

Beim Einleiten von trockenem Ammoniak in eine Suspension von Selen-tetrachlorid in CCl_4 schied sich schnell ein roter Niederschlag aus. Auch die Lösung war rot gefärbt. Beim weiteren Einleiten färbte sich der Niederschlag grün, während die Lösung farblos wurde. Beide Niederschläge, der rote und der grüne, waren äusserst unbeständig, wobei der rote noch leichter zersetzt wurde. Als Zersetzungsprodukte traten immer rotes Selen und etwas Stickstoffselenid auf. In beiden Verbindungen konnte aber doch qualitativ sowohl Selen als auch Ammoniak nachgewiesen werden (Versuch 25).

Möglicherweise war hier eine Reaktion



eingetreten. Dieses teilweise aminierte Produkt könnte dann bei weiterer Ammoniakzugabe wieder unter Abspaltung von Chlorwasserstoff nach



in das Diimid übergegangen sein. Dieser Reaktionsverlauf würde auch die Farbänderung bei weiterer Zugabe von Ammoniak einigermaßen erklären.

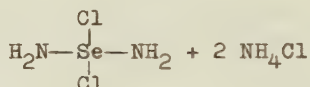
Bei anderen Versuchen wurde trockenes Ammoniak in eine sehr verdünnte Lösung von Selen-tetrachlorid in Dioxan eingeleitet. Dabei schied sich schnell ein voluminöser, weisser Niederschlag ab.

Bei weiterem Einleiten färbte sich dieser Niederschlag gelblich, dann mehr rötlich. Bei Fortsetzung des Einleitens wurde der Niederschlag grün, dann braun, bis er schliesslich die rotbraune Farbe von Selen angenommen hatte.

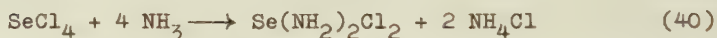
Die weisse Verbindung war an der Luft sehr unbeständig. Sie zersetzt sich schnell unter Abscheidung von Selen und Bildung von Stickstoffselenid. Mit Wasser trat diese Zersetzung augenblicklich ein.

Die qualitative Analyse des weissen Produkts ergab Selen, Ammoniak und viel Chlorid. Aus den quantitativen Analysen errechnete sich einmal ein Atomverhältnis von $\text{Se} : \text{N} : \text{Cl} = 1:3,81:4,06$. Bei mehreren Wiederholungen der Analysen aus anderen Ansätzen wurden stets erheblich davon abweichende Werte gefunden.

Dieses Atomverhältnis von angenähert 1:4:4 würde für ein Gemisch



sprechen, das nach



gebildet worden sein könnte. Dieses Gemisch hat ein Atomverhältnis von $\text{Se}:\text{N}:\text{Cl} = 1:4:4$.

Das weisse Produkt ist in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich. In den meisten wurde es zersetzt. Aus diesem Grund war auch eine Bestimmung des Molekulargewichtes nicht möglich.

Der Versuch, das entstandene Ammoniumchlorid aus dem Gemisch mit flüssigem Ammoniak herauszulösen, brachte keinen Erfolg, denn bei dieser Behandlung wurde auch der Selenstickstoffkörper angegriffen, der in Stickstoffselenid und Selen überging.

Es ist anzunehmen, dass hier ein sehr unbeständiges, erstes Zwischenprodukt der Synthese von Stickstoffselenid aus Selen-tetrachlorid und Ammoniak isoliert worden war. Die schwankenden Analysenwerte lassen sich dadurch erklären, dass bei Gemischen eindeutig reproduzierbare Analysen nie zu erhalten sind, da eine ideale Vermischung der Bestandteile praktisch nie gewährleistet ist (Versuch 26).

B) Umsetzungen mit Aminen

Leitet man in eine Lösung von Selentetrachlorid in Dioxan trockenes Methylamin ein, so bildet sich zuerst eine weisse Trübung, dann scheidet sich ein weisser Niederschlag aus, der sich bei weiterem Einleiten rot färbt. Der Niederschlag enthält qualitativ viel Chlorid und besteht wohl hauptsächlich aus Aminhydrochlorid. Aus dem anfangs farblosen Filtrat konnte beim Einengen der Lösung ein zersetzliches, rotbraunes Öl gewonnen werden, in dem qualitativ Selen und Amin nachzuweisen waren. Chlorid war nur mehr in Spuren vorhanden. Versuche zur quantitativen Bestimmung scheiterten, da sich die Substanz schnell zersetzte und auch nicht völlig frei vom Lösungsmittel erhalten werden konnte (Versuch 27).

Analoge Versuche mit Äthylamin brachten die gleichen Ergebnisse (Versuch 28).

Beim Einleiten von Dimethylamin in eine Suspension von SeCl_4 in Tetrachlorkohlenstoff schied sich sofort ein weisser Niederschlag ab, der zuerst kristallin, dann voluminös erschien. Nach kurzer Zeit färbte sich der Niederschlag rot. Aus dem Filtrat konnte beim Abziehen des Lösungsmittels ein schmieriger Rückstand gewonnen werden, in dem qualitativ Selen und Amin nachzuweisen waren (Versuch 29).

Bei der Zugabe eines Überschusses Piperidin in Dioxan zu einer Lösung von SeCl_4 in Dioxan bildete sich ein dicker, weisser Niederschlag, der mit geringen Mengen einer gelben Substanz vermischt war. Nach dem Abtrennen des Niederschlages und dem Abdampfen des Lösungsmittels hinterblieben rotbraune, schmierige Kristalle, die sich schnell zersetzten. Das Produkt wurde mit Wasser behandelt und qualitativ untersucht. Dabei wurden Selen, Amin und etwas Chlorid nachgewiesen. Möglicherweise enthielt das Produkt aber noch etwas freies Piperidin, das nur sehr schwer zu entfernen war (Versuch 30).

Beim Zutropfen einer Lösung von Selentetrachlorid in Dioxan zu einer Lösung von Anilin in Dioxan bildete sich sofort ein dunkler Niederschlag. Die Lösung erwärmte sich dabei. Nach dem Absaugen des fast schwarzen Niederschlages war das Filtrat eben-

falls sehr dunkel gefärbt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels blieb als Rückstand ein schwarzes, schmieriges Produkt, in dem nur Selen, aber kein Amin nachzuweisen war. Die Substanz enthielt auch noch etwas Chlorid.

Das Produkt war etwas mit intensiv blauer Farbe in Wasser löslich. Möglicherweise war bei der Reaktion ein ähnlicher selenhaltiger Farbstoff entstanden, wie er bei der Umsetzung von Selenoxyanilin (aus Selenoxychlorid und Anilin) mit Anilin, das ja im Überschuss vorhanden war, nach A. BARONI ⁷⁵⁾ entsteht (Versuch 31).

Bei der Umsetzung einer ätherischen Lösung von Selentetrachlorid mit Natriumamid entwickelte sich ein Gas, das Lackmus rötete. Nach dem Abziehen des Äthers färbte sich der erst gelbe Rückstand sofort schmutzig rot. Der Rückstand besass einen äusserst widerlichen Geruch. Die Substanz löste sich unter Zischen (wegen des Überschusses an Natriumamid) in Wasser und enthielt qualitativ Selen, Ammoniak und viel Chlorid (Versuch 32).

Eine definierte Selenstickstoffverbindung konnte in allen Fällen nicht erhalten werden, obwohl die Wahrscheinlichkeit der Bildung solcher Verbindungen auf Grund der Versuche naheliegt. Die Verbindungen sind jedoch derart unbeständig, dass eine Isolierung nicht möglich ist.

3. Umsetzungen von Selenhexahalogeniden

Von den Selenhexahalogeniden ist bis heute nur das Hexafluorid bekannt. Es ist eine äusserst stabile Verbindung, die sich beim Aufbewahren nicht zersetzt. Durch Wasser wird Selenhexafluorid nicht oder nur sehr schwer hydrolisiert. E. B. R. PRIDEAUX ⁷⁶⁾ konnte nach 15 Stunden noch keine Reaktion beobachten. Auch durch 3 n Kalilauge wird SeF_6 nach Untersuchungen von W. KLEMM und P. HENKEL ⁷⁷⁾ nicht hydrolisiert. Ebenso gross ist die Beständigkeit des Selenhexafluorids gegen Ammoniak. Nach den Beobachtungen von D. M. YOST und W. H. CLAUSSEN ⁷⁸⁾ reagiert SeF_6 mit Ammoniak bei 200°C nur schwach. Erst bei 330°C konnten die Autoren eine rasche Reaktion unter Bildung von Selen, Stickstoff

und Fluorwasserstoff feststellen.

Nach Kenntnis dieser Tatsachen erschien es aussichtslos, weitere Versuche in dieser Richtung zu unternehmen.

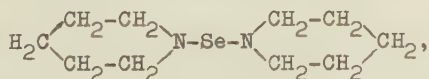
4. Zusammenfassung

Umsetzungen der Selenhalogenide Se_2X_2 und SeX_4 mit Ammoniak sind in der Literatur bereits zahlreich beschrieben. Sie führen stets in mehr oder weniger grossen Ausbeuten zu Stickstoffselenid, ähnlich wie die analogen Schwefelhalogenide mit Ammoniak Stickstoffsulfid bilden. Über den Reaktionsablauf lagen bisher nur sehr unsichere Aussagen vor.

Umsetzungen der Selenhalogenide Se_2X_2 und SeX_4 mit Aminen sind zwar vereinzelt beschrieben, sie geben jedoch im Gegensatz zu den analogen Umsetzungen der Schwefelhalogenide keine echten Selenstickstoffverbindungen mit direkter Se-N-Bindung.

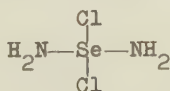
Umsetzungen des Selenhexafluorids sind wegen der grossen Stabilität des Fluorids nicht bekannt.

Neue Umsetzungen von Diselendihalogeniden mit primären Aminen führten zwar zu Selen und Stickstoff enthaltenden, aber äusserst unbeständigen Verbindungen. Auch bei der Umsetzung mit Dialkylaminen zeigte sich diese Erscheinung. Bei der Reaktion von Diselendichlorid mit Piperidin wurde eine unbeständige, kristalline Verbindung erhalten, deren Analysenwerte etwa denen eines Selendipiperidids,



entsprechen.

Bei der Umsetzung einer sehr verdünnten SeCl_4 -Lösung mit Ammoniak wurde eine unbeständige, weisse Verbindung erhalten, deren Analysen angenähert für eine Verbindung



sprechen.

Diese Verbindung wäre ein erstes Zwischenprodukt bei der Darstellung von Stickstoffselenid aus SeCl_4 .

Bei der Umsetzung von Selentetrahalogeniden mit Aminen konnten keine definierten Verbindungen isoliert werden, jedoch werden auch hier Reaktionen unter Bildung von äusserst unbeständigen Selenstickstoffverbindungen angenommen.

IV. Umsetzungen von Säurehalogeniden des Selens mit Ammoniak und Aminen

Säurehalogenide des Selens waren bis vor kurzer Zeit nur von der selenigen Säure bekannt, und zwar die den Thionylhalogeniden analogen Selenoxy-dichlorid (Selenoxychlorid), SeOCl_2 , Selenoxy-dibromid (Selenoxybromid), SeOBr_2 , und Selenoxy-difluorid (Selenoxyfluorid), SeOF_2 ^{14, 15, 79}).

In neuerer Zeit wurde das dem Sulfurylfluorid analoge Selendioxy-difluorid, SeO_2F_2 , das Difluorid der Selensäure, als erstes und bisher einziges Selensäurehalogenid von A. ENGELBRECHT und B. STOLL ⁸⁰) hergestellt.

Als dritte Gruppe der Säurehalogenide des Selens sind noch die Selenenylhalogenide, R-Se-Hal, anzuführen. Die organischen Selenensäuren, R-Se-OH, Analogas zu den Sulfensäuren, R-S-OH, in der Schwefelreihe, leiten sich formal von einer hypothetischen Selenoxylsäure, H-Se-OH, ab und bilden die niedrigste Stufe der Selensäuerstoffsäuren. Ihre Halogenide sind die Selenenylhalogenide, die Selenmonochloride bzw. -bromide ⁸¹).

1. Umsetzungen von Selenigsäurehalogeniden

a) Umsetzungen von Selenoxy-dihalogeniden

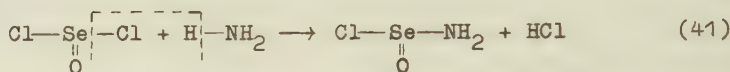
α) Theoretische Überlegungen

Selenoxy-dihalogenide und besonders das davon fast ausschliesslich zur Verwendung kommende Selenoxy-dichlorid (Selenoxychlorid) sind äusserst reaktionsfreudige Verbindungen. Selenoxychlorid ist so in der Lage, fast alle organischen und anorganischen Verbindungen zu lösen. Allerdings ist diese Löslichkeit oft nur eine scheinbare, denn in vielen Fällen kommt es zu einer chemischen Reaktion zwischen dem "Lösungsmittel" und dem zu lösenden Stoff, was meist zur Zersetzung der Verbindung führt. Selenoxychlorid hat insbesondere eine grosse Affinität zu Ammoniak und seinen Derivaten.

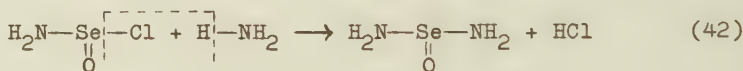
Lässt man daher Selenoxychlorid mit Ammoniak oder Aminen rea-

gieren, so tritt eine heftige Reaktion ein, die häufig zur Abscheidung von elementarem Selen führt. Dieser Reaktionsverlauf wurde von mehreren Autoren beobachtet ^{4, 7, 82, 83}).

Theoretisch sollte bei einer Reaktion zwischen Selenoxychlorid und Ammoniak als erster Schritt eine Abspaltung von Chlorwasserstoff nach

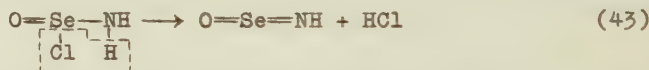


erfolgen. Als zweiter Schritt wäre eine Abspaltung des zweiten Chlorids unter Ausbildung eines Diamids der selenigen Säure nach

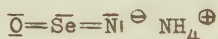


denkbar.

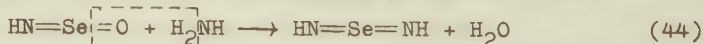
Eine zweite Möglichkeit der Reaktion wäre die intramolekulare Abspaltung von Chlorwasserstoff aus dem nach Gleichung (41) gebildeten Zwischenprodukt nach



unter Bildung eines Imids der selenigen Säure. Dieses Selenylimid könnte bei Ammoniaküberschuss analog dem Sulfimid ein Ammoniumsalz bilden, da der Imidwasserstoff wahrscheinlich acid sein dürfte:

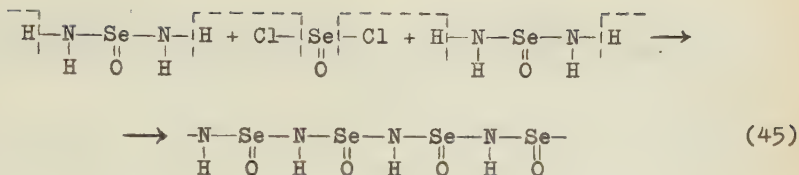


Eine weitere, nicht sehr wahrscheinliche Reaktionsmöglichkeit für das Selenylimid wäre die Abspaltung von Wasser nach



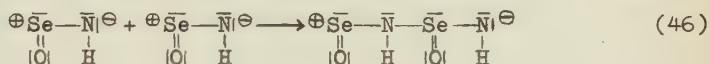
unter Bildung des Selendiimids.

Auf dem ersten Wege könnte aus dem Selenyldiamid durch weitere Reaktion mit Selenoxychlorid ein polymerer Körper der Zusammensetzung $(\text{SeONH})_x$ entstehen. Formal wäre die Bildung dieser Verbindung nach folgender Gleichung denkbar:

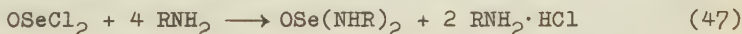


Der Körper könnte entweder ketten- oder ringförmig gebaut sein.

Die gleiche Verbindung wäre auch aus dem auf dem zweiten Weg erhaltenen Selenylimid durch einfache Polymerisation nach Aufrechten der Se=N-Doppelbindung zu erhalten:



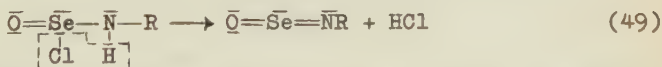
Mit primären Aminen sollten alle diese angenommenen Verbindungen ebenfalls erhalten werden können, wobei an Stelle des Wasserstoffs ein organischer Rest zu denken wäre. Als Reaktionsprodukt wäre hier nach der Bruttogleichung



ein substituiertes Diamid zu erwarten. Ebenso könnte auch das nach

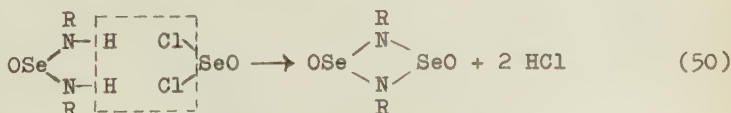


intermediär auftretende Chlorid der amidoselenigen Säure unter HCl-Abgabe nach



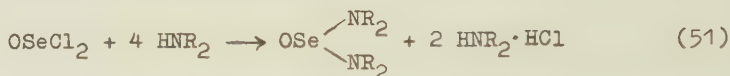
in Selenylalkylimid übergehen. Die gleiche Verbindung würde auch durch Abspaltung von Amin aus dem Diamid entstehen.

Als letzte Umsetzungsart wäre noch die Möglichkeit zu diskutieren, dass durch Reaktion des Diamids mit einem weiteren Selenoxychlorid nach folgendem Schema



oder auch durch Polymerisation des substituierten Selenylimids ein ringförmiges Amid mit beliebig grosser Anzahl von Ringgliedern entsteht.

Mit sekundären Aminen wäre nur mehr die Bildung des substituierten Selenigsäurediamids möglich:

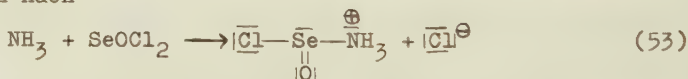


Tertiäre Amine sind zur Ausbildung ähnlicher Verbindungen ohne Spaltung der Aminmolekel nicht mehr in der Lage. Hier käme nur mehr die Bildung von Addukten in Frage.

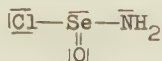
Nach G. B. L. SMITH ⁸²⁾ ist die primäre Reaktion zwischen Selenoxychlorid und Ammoniak als Elektronenpaardonator ganz analog der zwischen Wasser und Ammoniak. Während Ammoniak mit Wasser primär nach



reagiert, soll zwischen Ammoniak und Selenoxychlorid eine analoge Reaktion nach

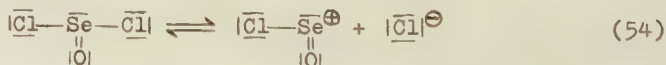


eintreten. Nach Abspaltung eines Protons würde man hier ebenfalls ein erstes Zwischenprodukt

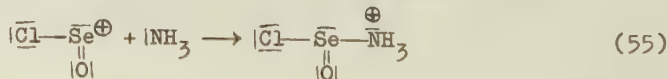


erhalten.

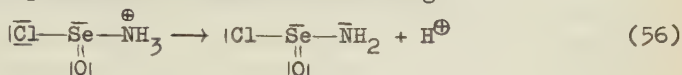
Als Reaktionsmechanismus ist hier wie bei allen anderen Reaktionen ein $\text{S}_{\text{N}}1$ -Mechanismus denkbar. Das Selenoxychlorid erfährt eine Dissoziation nach



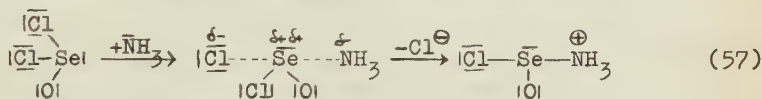
Dann erfolgt eine nukleophile Substitution nach



Ein Proton dissoziiert ab, und man erhält ebenfalls die von G. B. L. SMITH postulierte Zwischenverbindung:



Allerdings wäre auch die Möglichkeit einer Substitution nach $\text{S}_{\text{N}}2$ zu diskutieren, denn das Selen besitzt die Möglichkeit einer Schalenenerweiterung. Dabei dürfte aber eine erhebliche sterische Hinderung der $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion durch die doch recht grossen Substituenten bereits einen hemmenden Einfluss nehmen:

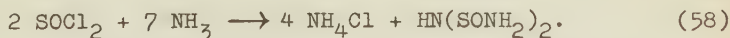


B) Literatur

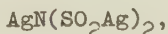
Umsetzungen von Selenoxyhalogeniden mit Ammoniak sind schon recht früh durchgeführt worden. Reaktionen der Selenoxyhalogenide mit Aminen wurden in neuerer Zeit ebenfalls näher untersucht.

aa) Umsetzungen von Thionylhalogeniden ⁸⁴⁾

Seit alters her ⁸⁵⁾ hat man vermutet, dass bei der Umsetzung von Thionylchlorid mit überschüssigem Ammoniak das Diamid der schwefligen Säure entstände. Aber alle Versuche, dieses Amid zu isolieren, schlugen fehl. A. MICHAELIS ⁸⁶⁾ stellte fest, dass diese Reaktion nicht einheitlich verläuft und dass sie unter anderem zu Tetrastickstofftetrasulfid, N_4S_4 , führt. F. EPHRAIM und H. PIOTROWSKI ⁸⁷⁾ vermuteten eine Primärreaktion nach

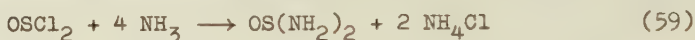


Sie konnten aber das angenommene Amid einer Imidodisulfinsäure nicht isolieren, lediglich die Anwesenheit von Imidodisulfinat-Ionen, $\text{HN}(\text{SO}_2)_2^{\ominus\ominus}$, durch Fällen des roten Silbersalzes,

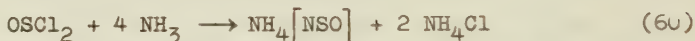


konnte wahrscheinlich gemacht werden.

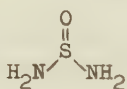
Lässt man in einem indifferenten organischen Lösungsmittel gelöstes Thionylchlorid zu überschüssigem, flüssigem Ammoniak tropfen, so bildet sich eine tiefrote Lösung, in der sich ein heller gefärbter, in der Hauptsache aus Ammoniumchlorid bestehender Niederschlag abscheidet. Aus der Lösung lässt sich eine orangerote, zersetzliche Substanz isolieren. Diese enthält nach Untersuchungen von O. GEHRIG ⁸⁸⁾ Schwefel und Stickstoff im Atomverhältnis 1:2. Die Umsetzung sollte also nach



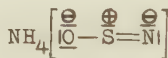
oder nach



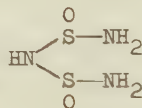
verlaufen sein. Das rote, sehr unbeständige Produkt sollte also entweder das Amid der schwefligen Säure (I) oder das Ammoniumsalz des Thionylimids (II) sein. Die letztere Annahme trifft sehr wahrscheinlich zu. Das Ammoniumsalz II wandelt sich schon bei Zimmertemperatur unter Abgabe von Ammoniak in gelbes Imido-disulfonamid (III) um. Diese Verbindung ist nach M. GOEHRING und Mitarbeitern ⁸⁹⁾ auch durch rasche Zugabe von Thionylchlorid zu verflüssigtem Ammoniak erhältlich.



I

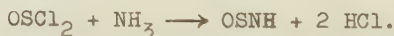


II



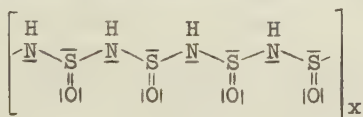
III

P. W. SCHENK ⁹⁰⁾ hat die Umsetzung zwischen Thionylchlorid und Ammoniak in der Gasphase untersucht. Er fand, dass die Verbindungen schon bei sehr tiefer Temperatur miteinander reagieren nach



Verwendet man äquivalente Mengen an Thionylchlorid und Ammoniak, so erhält man unter -85°C farblose Kristalle der Zusammensetzung OSNH. Bei etwas höherer Temperatur bildet sich daraus unter Gelbfärbung ein fester Stoff, der bei weiterem Erwärmen zuerst gelbbraun, dann rot und schliesslich braun wird. Diese unlös-

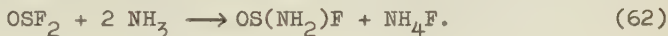
liche, braune Substanz ist zweifellos ein Polymerisat, für das P. W. SCHENK die Formel IV vorgeschlagen hat.



IV

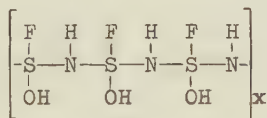
Das rote Thionylimid wird auch erhalten, wenn man Thionylchlorid und Ammoniak in einem indifferenten organischen Lösungsmittel umsetzt ⁹¹⁾.

M. GOEHRING und G. VOIGT ⁹²⁾ isolierten bei der Reaktion von Thionylfluorid mit Ammoniak das sehr flüchtige Fluorid der amidoschwefligen Säure (V), das entstanden war nach



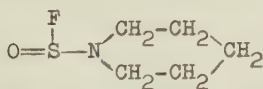
V

Diese flüchtige Verbindung polymerisiert rasch zu einem unlöslichen Körper, der wahrscheinlich durch Formel VI wiederzugeben ist.

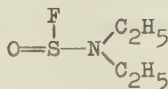


VI

Derivate dieses Fluorsulfinsäureamids sind leicht zugänglich. Bei der Umsetzung von Thionylfluorid mit Piperidin bildet sich ein Fluorsulfinsäurepiperidid (VII), aus Thionylfluorid und Diäthylamin ein Fluorsulfinsäurediäthylamid (VIII).

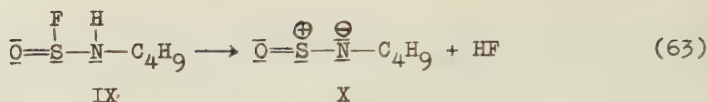


VII

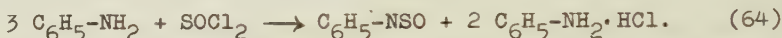


VIII

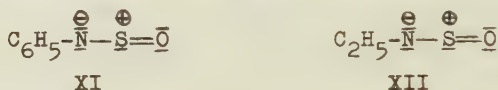
Primäre Amine, wie n-Butylamin bilden bei der Umsetzung mit Thionylfluorid flüchtige Primärprodukte, denen die Autoren die Zusammensetzung IX zuschreiben. Aus diesen Primärprodukten entstanden bei der Destillation Thionylimine, mit n-Butylamin z. B. Thionyl-n-butylimin (X):



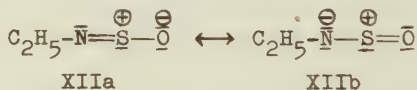
Bei der Reaktion von 1 Mol Thionylchlorid mit 3 Mol Anilin in ätherischer oder benzolischer Lösung erfolgt nach Untersuchungen von A. MICHAELIS ^{93, 94)} eine Reaktion unter Bildung von Thionylanilin (XI) nach



Ähnliche Reaktionen wurden auch mit anderen aromatischen Aminen beobachtet. In einer analogen Reaktion wurde von A. MICHAELIS und O. STORBECK ⁹⁵⁾ auch das Thionyläthylamin (XII) dargestellt.



Während Thionylanilin eine gelbe Flüssigkeit darstellt (Kp: 200°C), ist das Thionyläthylamin farblos (Kp: 70-75°C). Nach K. A. JENSEN und N. HOFMAN-BANG ⁹⁶⁾ besitzt Thionyläthylamin die Konstitution XII a und b.



bb) Umsetzungen mit Ammoniak

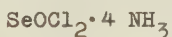
Die ersten Untersuchungen über die Reaktion von Selenoxychlorid mit Ammoniak stammen von A. MICHAELIS ⁹⁷⁾. Nach seinen Beobachtungen reagiert festes Selenoxychlorid mit Ammoniakgas nicht. Beim Einleiten von Ammoniak in flüssiges Selenoxychlorid unter Kühlung geht dieses unter starker Wärmeentwicklung und Bildung von Ammoniumchloridnebeln in eine schwarzrote Masse über. Aus dieser wurde durch Wasser schwarzrotes Selen abgeschieden, während Ammoniumchlorid und Selendioxyd in Lösung gingen. V. LENHER und E. WOLESENSKY ⁷⁾ hatten beim Einleiten von trockenem Ammoniak in eine konzentrierte Lösung von Selenoxychlorid in Benzol oder Toluol ähnliche Beobachtungen gemacht. Auch hier bildete sich unter starker Wärmeentwicklung ein roter Nieder-

schlag. Quantitative Untersuchungen des Rückstandes vor der Behandlung mit Wasser deuteten auf Ammoniumchlorid, Selen, Selen-dioxid und etwas Stickstoffselenid.

Mit verdünnteren (2 - 4 %igen) SeOCl_2 -Lösungen fanden die Autoren eine wesentlich gemässigte Reaktion. Hier bildete sich ein Niederschlag, der nach dem Trocknen orange gefärbt war. Nach dem Waschen mit Wasser und dem Ausziehen mit Kaliumcyanidlösung hinterblieb hochexplosives Stickstoffselenid in guter Ausbeute.

Nach diesen Beobachtungen hängt das Ergebnis der Umsetzungen von Selenoxychlorid und Ammoniak offensichtlich von der Temperatur und den Konzentrationen der Reaktionspartner ab. Wenn die Temperatur niedrig und die Lösung verdünnt ist, wird Stickstoffselenid erhalten. Bei Verwendung von konzentrierten Lösungen verursacht die Reaktionswärme die Bildung von grossen Mengen an freiem Selen.

W. STRECKER und L. CLAUS ⁴⁾ hatten sich eingehender mit der Reaktion von Selenoxychlorid mit flüssigem Ammoniak beschäftigt. Danach gibt Selenoxychlorid in absolutem Äther mit überschüssigem flüssigem Ammoniak im offenen Gefäss unter CO_2 -Kühlung als Primärprodukt ein weisses Pulver, dem die Autoren nach einer indirekten Analyse die Zusammensetzung



zuschrieben. Durch Wasser sollte diese Verbindung sofort in Selen und Stickstoffselenid zersetzt werden. In der wässrigen Lösung wurde Ammoniumchlorid, selenige Säure und etwas Stickstoffselenid gefunden.

Im Bombenrohr bildete den gleichen Autoren zufolge eine ätherische Lösung von SeOCl_2 mit flüssigem Ammoniak in guten Ausbeuten Stickstoffselenid.

Ähnliche Ergebnisse wurden auch bei der Reaktion von Selenoxybromid mit flüssigem Ammoniak erhalten.

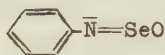
Nach G. B. L. SMITH ⁸²⁾ scheiden sich beim Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von Selenoxychlorid weisse Blättchen ab.

Die genaue Zusammensetzung der Substanz ist jedoch wegen ihrer fortschreitenden Zersetzung nicht festgestellt. M. LENTO ⁹⁸⁾ hat in diesem Zusammenhang Untersuchungen mit Standardlösungen

von Ammoniak und Selenoxychlorid durchgeführt. Danach wird bei Anwendung von weniger als 1 Mol NH_3 je Mol SeOCl_2 als feste Phase ein "Monoamin", bei Anwendung von mehr als 1 Mol NH_3 je Mol SeOCl_2 ein "höheres Amin" gebildet.

cc) Umsetzungen mit Aminen

A. BARONI ⁷⁵⁾ berichtet von der Darstellung des dem Thionylanilin entsprechenden Selenylanilins (XIII) durch tropfenweisen Zusatz von 1 Mol Selenoxychlorid zu einer Lösung von 3 Mol Anilin in trockenem Benzol. Auf die gleiche Weise wurde auch Selenyl-p-toluidin (XIV) dargestellt.



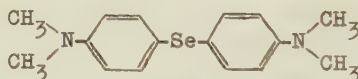
XIII



XIV

Mit Anilin bzw. Diphenylamin in Gegenwart von Zink(II)-chlorid erhitzt, bilden diese Verbindungen sehr schwer lösliche, blaugrüne, selenhaltige Farbstoffe.

Bei der Einwirkung von Selenoxychlorid auf Dimethylamin bildet sich nach E. GODCHAUX ⁹⁹⁾ keine Selenylverbindung, sondern Tetramethyl-diamino-diphenylselenid (XV), das auch bei der Umsetzung von Diselendichlorid mit Dimethylanilin nach O. BEHAGEL und K. HOFMANN ⁴⁸⁾ entsteht.



XV

2 Mol Pyridin reagieren nach E. EDGINGTON und J. B. FIRTH ⁸³⁾ mit 1 Mol Selenoxychlorid unter Bildung eines weissen, mikrokristallinen Pulvers der Zusammensetzung $\text{SeOCl}_2 \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. Aus äquimolaren Mengen Pyridin und Selenoxychlorid werden bei höherer Temperatur in heftiger Reaktion unter Selenabscheidung gelbe, unbeständige Kristalle gebildet, die anscheinend die Zusammensetzung $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2 \cdot \text{SeCl}_4$ aufweisen.

Nach den Untersuchungen von G. B. L. SMITH ⁸²⁾ reagiert Pyridin mit Selenoxychlorid unter Bildung einer festen, weissen Additionsverbindung, eines "Monosolvats" $\text{SeOCl}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. In ganz

ähnlicher Weise soll auch Chinolin mit Selenoxychlorid reagieren, während andere Substitutionsprodukte des Ammoniak anscheinend unmittelbar zersetzt werden.

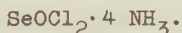
Nach J. JACKSON und G. B. L. SMITH ¹⁰⁰⁾ geben Pyridin, Chinolin und Isochinolin ausser diesen Verbindungen im Verhältnis 1:1 auch noch solche Addukte an Selenoxychlorid, die 2 Mol der Base enthalten, wenn man die berechnete Menge der Base in Tetrachlorkohlenstoff zugibt.

g) Neue Untersuchungen

aa) Umsetzungen mit Ammoniak

Beim Zutropfen von verflüssigtem Ammoniak zu einer -78°C kalten ätherischen Lösung von Selenoxychlorid bildete sich ein dicker, weisser Niederschlag. Zugleich waren geringe Mengen eines grünlichen und rötlichen Produkts entstanden. Nach Ende der Zugabe wurde das Ammoniak bei Zimmertemperatur abgedampft und der Äther im Vakuum entfernt. Nach dem Trocknen hinterblieb ein weisses Pulver, das sich an der Luft schnell rot färbte. In Wasser wurde es unter Abscheidung von Selen und etwas Stickstoffselenid augenblicklich zersetzt. Die Lösung reagierte alkalisch. Die Verbindung gibt an der Luft ständig Ammoniak ab, denn ein darübergehaltenes Indikatorpapier färbte sich selbst nach mehrstündigem Evakuieren der Substanz an der Ölpumpe noch blau. Diese Erscheinung ist wohl durch Hydrolyse der Verbindung zu erklären, denn bei Luftabschluss war keine Ammoniakentwicklung festzustellen.

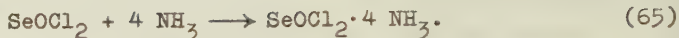
Nach W. STRECKER und L. CLAUS ⁴⁾ reagiert Selenoxychlorid mit flüssigem Ammoniak unter Bildung eines Adduktes



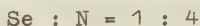
Es erschien aber sehr unwahrscheinlich, dass das äusserst reaktive Selenoxychlorid mit Ammoniak lediglich ein Addukt und keine Verbindung bilden sollte. Aus diesem Grund wurde die Veröffentlichung der beiden Autoren nachgearbeitet.

Nach W. STRECKER und L. CLAUS bildet sich aus Selenoxychlorid und flüssigem Ammoniak im offenen Gefäss das postulierte Addukt

nach der Gleichung



Dieses Addukt hätte ein Atomverhältnis von



und eine prozentuale Zusammensetzung von

33,74 % Se und 23,95 % N.

Eine derartige Reaktion zwischen Selenoxychlorid und Ammoniak dürfte aber sehr unwahrscheinlich sein. Viel eher sollte eine Reaktion nach



ablaufen. Dieses Reaktionsgemisch hätte ein Atomverhältnis von



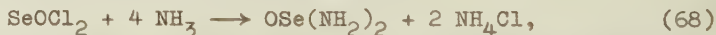
und eine prozentuale Zusammensetzung von

36,39 % Se und 19,35 % N.

Ein Reaktionsgemisch aus dem Ammoniumsalz des Selenylimids und Ammoniumchlorid, das bei Ammoniaküberschuss entstehen könnte nach



oder das diesem isomere Reaktionsgemisch aus dem Selenigsäurediamid und Ammoniumchlorid, entstanden nach

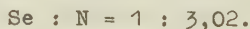


hätte allerdings das selbe Atomverhältnis und die selbe prozentuale Zusammensetzung wie das Addukt.

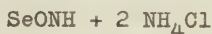
Die bei der Reaktion gefundene Substanz hatte eine Zusammensetzung von

34,41 % Se und 18,41 % N.

Das entspricht ziemlich genau den berechneten Werten für das Selenylimid-Gemisch. Das Atomverhältnis berechnete sich aus den gefundenen Werten zu



Damit dürfte zweifellos bei der Reaktion ein Gemisch



vorliegen; das von W. STRECKER und L. CLAUS geforderte Addukt existiert demnach nicht.

Eine Reindarstellung des Selenylimids durch Abtrennung des Ammoniumchlorids gelang nicht. Als Lösungsmittel für Ammoniumchlorid kam nur flüssiges Ammoniak in Frage, in dem Ammoniumchlorid relativ gut löslich ist ^{101, 102, 103}). Das Imid selbst war in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich. Bei der Behandlung des Gemisches mit flüssigem Ammoniak löste sich zwar das Ammoniumchlorid langsam, gleichzeitig reagierte aber auch das Imid unter Bildung von Stickstoffselenid und Selen mit dem Ammoniak (Versuch 33).

Beim Zutropfen einer ätherischen Selenoxychloridlösung zu Äther, der mit Ammoniak gesättigt war, unter Kühlung bildete sich ebenfalls ein weisser Niederschlag. Nach dem Absaugen und Trocknen wurde die Verbindung analysiert.

Se: 29,18 %, N: 14,68 %.

Das Atomverhältnis berechnete sich daraus zu

Se : N = 1 : 2,84.

Die weisse Substanz war nicht völlig trocken gewesen. Sie enthielt noch Äther. Sehr wahrscheinlich war bei dieser Reaktion den Analysen und dem Atomverhältnis nach ebenfalls das Gemisch



entstanden (Versuch 34).

bb) Umsetzungen mit Aminen

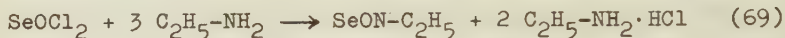
Beim Zutropfen einer ätherischen Selenoxychloridlösung zu gekühltem, mit Äthylamin gesättigtem Äther unter Rühren bildete sich ein weisser Niederschlag, der sich am Ende der Zugabe am Boden absetzte. Der trockene, weisse Niederschlag färbte sich an der Luft schnell rot. Er löste sich fast klar mit leicht rötlicher Farbe in Wasser. Die qualitative Probe auf Selen, Chlorid und Ammoniak war positiv.

Aus dem klaren ätherischen Filtrat konnte unverändertes Selenoxychlorid zurückerhalten werden.

Die quantitative Analyse der weissen Substanz ergab eine Zusammensetzung

24,08 % Se und 14,81 % N.

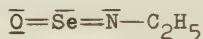
Das Reaktionsgemisch, das bei der Umsetzung von Selenoxychlorid mit Äthylamin nach



entstehen könnte, hat eine Zusammensetzung von

26,22 % Se und 13,96 % N.

Auf Grund der Analysen ist es sehr wahrscheinlich, dass bei der Reaktion Selenyläthylimid (XVI) entstanden ist.



XVI

Eine Reindarstellung des Imids durch Abtrennung eines Bestandteils konnte nicht erzielt werden (Versuch 35).

Bei der Umsetzung einer kalten ätherischen Lösung von Diäthylamin mit einer ätherischen Selenoxychloridlösung schied sich sofort ein voluminöser, weisser Niederschlag ab. Das gelbe ätherische Filtrat hinterliess beim Abdampfen ein dunkelgelbes, sehr leicht zersetzliches Öl.

Der weisse Niederschlag bestand zum grössten Teil aus Diäthylammoniumchlorid und etwas Selen. In dem zersetzlichen, dunklen Öl konnte qualitativ Selen und Amin, aber kein Chlorid nachgewiesen werden (Versuch 36).

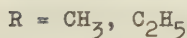
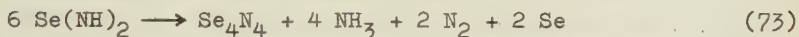
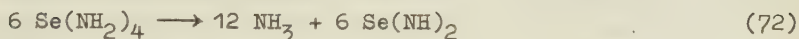
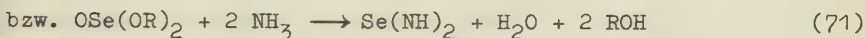
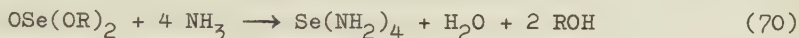
b) Umsetzungen von Selenigsäurediäthylester

α) Literatur

W. STRECKER und H. E. SCHWARZKOPF ¹¹⁾ hatten die Darstellung des Stickstoffselenids aus Selenigsäurealkylestern und gasförmigem oder flüssigem Ammoniak ausgearbeitet, da die Umsetzungen der Selenhalogenide zu halogenhaltigen Produkten geführt hatten. Die Darstellung des Stickstoffselenids erfolgt auch bei der Darstellung aus Selenigsäurealkylestern über mehrere Zwischenstu-

fen, wofür schon das bei der Reaktion zu beobachtende Farbenspiel spricht. Ein Zwischenprodukt konnte aber bisher noch nicht isoliert werden.

W. STRECKER und H. E. SCHWARZKOPF hatten für die Bildung des Stickstoffselenids aus Selenigsäurealkylestern und Ammoniak ein Schema angenommen, das dem von W. STRECKER und L. CLAUS ⁴⁾ für die Umsetzung von Selenitetetrbromid mit Ammoniak vorgeschlagenen Schema nachgebildet ist:



Daneben bildet sich wohl durch die hydrolytische Wirkung des bei der Reaktion entstehenden Wassers noch selenige Säure. Die Umsetzung verläuft jedoch nicht quantitativ und einheitlich nach dem gegebenen Schema. So führt z. B. die Bestimmung des bei der Reaktion entstehenden Stickstoffs nicht zu dem geforderten stöchiometrischen Verhältnis.

B) Neue Untersuchungen

aa) Umsetzungen mit Ammoniak

Bei der Darstellung des Stickstoffselenids nach W. STRECKER und H. E. SCHWARZKOPF lässt man unter Durchleiten von Ammoniak 3,1 g Selenigsäurediäthylester zu 20 g Benzol tropfen. Bei der in der vorliegenden Arbeit angewandten Methode wurde meist der Ester vorher in Benzol gelöst und in die Lösung Ammoniak eingeleitet. Die benzolische Esterlösung hat dabei eine ungefähr molare Konzentration.

Im Verlauf der Arbeit wurde zeitweilig angenommen, dass das nach

der Methode von W. STRECKER und H. E. SCHWARZKOPF entstehende Stickstoffselenid hochpolymer anfallt und deshalb unlöslich sei. Durch eine geeignete Änderung der Versuchsbedingungen sollte versucht werden, eine lösliche Form des Stickstoffselenids zu erhalten.

Als eine der aussichtsreichsten Änderungen zur Darstellung eines niedermolekularen Stickstoffselenids wurde die Anwendung des ZIEGLERSchen Verdünnungsprinzips angesehen. Durch eine grössere Verdünnung sollte eine Polymerisation zu grösseren Molekelkomplexen zurückgedrängt werden.

Bei 10-facher Verdünnung (Esterkonzentration ca. $m/10$) trat beim Einleiten von Ammoniak anfangs eine weisse Trübung auf. Dann nahm die Lösung eine grüne Färbung an, und ein grüner Niederschlag fiel aus. Ein Teil des Niederschlages war weiss gefärbt. Nach dem Einleiten war die Lösung klar und leicht gelb. Am Boden hatte sich ein jetzt gelbbrauner Niederschlag abgesetzt, der abgesaugt wurde. Das an der Luft rasch dunkler werdende Produkt wurde mit Wasser gewaschen, dabei ging der grösste Teil in Lösung. Auf dem Filter blieb ein rotbrauner Körper zurück, der sich als ein Gemisch aus Selen und Stickstoffselenid erwies (Versuch 37).

Bei 10-facher Verdünnung war also ebenfalls unlösliches Stickstoffselenid entstanden. Es wurde zuerst angenommen, dass nur wenig orangerotes Stickstoffselenid und viel weisses Selendioxyd entstanden sei, das durch Wasser weggelöst wurde und so die Vertiefung der Farbe erkläre.

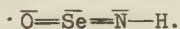
Bei 100-facher Verdünnung (Esterkonzentration ca. $m/100$) fiel beim Einleiten von Ammoniak nach kurzer Zeit eine weisse Substanz aus, die anfangs für Selendioxyd, durch Feuchtigkeitsspuren entstanden, gehalten wurde. Ein Blindversuch mit einer gleichen Lösung, in die aber Stickstoff eingeleitet wurde, ergab auch nach zweistündigem Einleiten keine Trübung. Ein Gegenversuch mit reinstem Benzol und über Natrium getrocknetem Ammoniak liess den Niederschlag schnell erscheinen. Bei der weissen Substanz konnte es sich also nicht um Selendioxyd, sondern um eine aus dem Ester und Ammoniak entstandene, neue Verbindung handeln (Versuch 38).

Der weisse Niederschlag färbte sich an der Luft innerhalb von Sekunden rot. Durch Wasser wurde die Zersetzung augenblicklich hervorgerufen. Als Zersetzungsprodukte traten elementares Selen und etwas Stickstoffselenid auf. Die wässrige Lösung reagierte alkalisch. Unter trockenem Stickstoff aufbewahrt, war die Verbindung einige Zeit haltbar.

Wurde die Verbindung nach der Darstellung nicht abgesaugt, sondern unter Benzol in der Ammoniakatmosphäre einige Zeit gelassen, so färbte sie sich langsam orangerot. Das dabei gebildete Produkt war Stickstoffselenid (Versuch 39).

Der weisse Niederschlag wurde daher sofort nachdem er sich abzusetzen begann unter Luftausschluss in einer Umkehrfritte abgesaugt, im Stickstoffkasten umgefüllt und unter Stickstoff aufbewahrt.

Eine quantitative Analyse der Verbindung war wegen der grossen Zersetzlichkeit nur schwierig durchzuführen. Die Analysenwerte streuten zwar innerhalb relativ weiter Grenzen, waren aber eindeutig reproduzierbar. Nach den Analysen handelt es sich bei der weissen Substanz um Selenylimid,



Berechnete Werte für SeONH:

71,8 % Se und 12,7 % N.

Gefundener mittlerer Wert von mehreren Analysen:

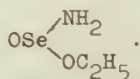
71,2 % Se und 12,4 % N.

Eine Molekulargewichtsbestimmung des Selenylimids konnte nicht durchgeführt werden, da die Verbindung in allen untersuchten Lösungsmitteln unlöslich war. In vielen Lösungsmitteln trat Zersetzung ein (Versuch 38).

Beim trockenen Erhitzen einer Probe der Verbindung in einem Schmelzpunktsröhrchen wurde die Substanz immer dunkler. Dabei entwich ständig Ammoniak. Bei ca. 160°C trat eine vollständige Zersetzung ein. Die Substanz, die vorher nur braun gefärbt war, wurde schwarz. In die Flamme gebracht, verbrannte die Substanz ruhig und vollständig. Dabei zeigte sich die grüne Flammenfärbung von Selen (Versuch 40).

Die nicht sehr gut übereinstimmenden Analysenwerte könnten neben der grossen Zersetzlichkeit auch dadurch bedingt sein, dass es sich bei der Substanz nicht um eine völlig reine Verbindung handelt. Die Ammonolyse der Selenverbindungen erfolgt sicher kontinuierlich. So könnten neben dem Selenylimid auch noch andere, mehr oder weniger aminierte Verbindungen vorhanden sein, die die Analysenwerte verfälschen.

Über den Ablauf der Reaktion zwischen Selenigsäurediäthylester und Ammoniak gibt die Umsetzung in Äther Auskunft. Leitet man nähmlich in eine ätherische Esterlösung Ammoniak ein, so kommt es ebenfalls zur Ausbildung eines sehr unbeständigen, weissen Niederschlags. Nach den Analysen handelt es sich hier um den Äthylester der amidoselenigen Säure,



Berechnet für $\text{OSe}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{NH}_2$:

50,6 % Se und 8,98 % N.

Gefundene mittlere Werte von mehreren Analysen:

50,1 % Se und 8,84 % N.

Die Verbindung stellt ein (im Idealfall) weisses Pulver dar, das sich an der Luft schnell gelb und dann rot färbt. Mit Wasser wird es augenblicklich zersetzt. Beim trockenen Erhitzen färbt sich die Verbindung unter Abgabe von Ammoniak dunkel. Über 100°C tritt schnell Zersetzung ein (Versuch 41).

Durch dieses zweite Zwischenprodukt ist der Reaktionsablauf der Umsetzung von Selenigsäureestern mit Ammoniak etwas verständlicher geworden. Als erster Schritt erfolgt demnach die Bildung des Amidoselenigsäureesters nach

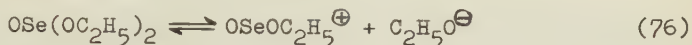


Dann spaltet sich wohl Alkohol ab nach

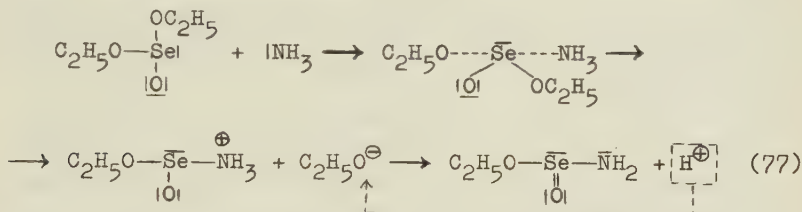


unter Ausbildung des Selenylimids.

Die Substitution sollte hier nach einem S_N2 -Mechanismus erfolgen, denn eine Dissoziation des Esters nach



ist nicht sehr wahrscheinlich:



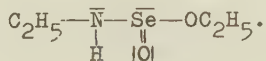
bb) Umsetzungen mit Aminen

Über eine Umsetzung von Selenigsäurealkylestern mit Aminen ist in der Literatur nichts bekannt.

αα) Umsetzungen mit primären Aminen

Beim Einleiten von trockenem Äthylamin in eine ätherische Lösung von Selenigsäurediäthylester bildete sich eine weisse Trübung, die sich bei weiterem Einleiten vertiefte. Gleichzeitig wurde die Lösung leicht gelb. Beim Stehen bei Zimmertemperatur entfärbte sich die Lösung nach einiger Zeit, und es schied sich ein farbloses Öl aus. Dieses Öl, das in allen untersuchten Lösungsmitteln unlöslich war, begann langsam zu kristallisieren und färbte sich allmählich durch ausgeschiedenes Selen rot. Die Kristallisation konnte jedoch nicht vollständig erreicht werden. Es war immer, wahrscheinlich bedingt durch Verunreinigungen, ein mehr oder minder viskoser Kristallbrei. An der Luft zersetzte sich dieser Körper rasch, mit Wasser sofort unter Abscheidung von rotem Selen.

In der Verbindung konnte qualitativ Selen und Amin nachgewiesen werden. Nach der quantitativen Analyse handelt es sich bei diesem Produkt um Äthylamido-selenigsäureäthylester,



Die von mehreren Analysen besten Werte

37,8 % Se und 6,24 % N

liegen allerdings erheblich unter den berechneten Werten

42,9 % Se und 7,7 % N.

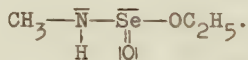
Vermutlich ist aber dieser Fehler auf Verunreinigungen der Substanz zurückzuführen, denn das Atomverhältnis berechnet sich aus den Analysen zu

Se : N = 1 : 0,93.

Dieses Ergebnis spricht ziemlich eindeutig für die angenommene Verbindung (Versuch 42).

Beim Einleiten von trockenem Methylamin in eine ätherische Lösung des Selenigsäureesters bildete sich ebenfalls anfangs eine weisse Trübung. Das sich darauf beim Stehen oder schneller beim Zentrifugieren abscheidende Öl erstarrte im Laufe der Zeit teilweise zu einem farblosen Kristallbrei, der sich unter Äther langsam, an der Luft schnell und mit Wasser augenblicklich unter Abscheidung von rotem Selen zersetzte.

Der qualitative Nachweis für Selen und Amin war positiv. Die quantitative Bestimmung deutete auf Methylamido-selenigsäure-äthylester,



Auch hier liegen die gefundenen Analysenwerte:

41,28 % Se und 7,04 % N

deutlich unter den berechneten Werten:

46,43 % Se und 8,24 % N.

Sicher ist auch hier der Grund für die zu niedrigen Analysenwerte in den Verunreinigungen zu suchen, denn auch in der Methylverbindung ist das gefundene Atomverhältnis nahezu theoretisch:

Se : N = 1 : 0,98.

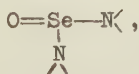
Es sollte also auch hier die angenommene Verbindung vorliegen (Versuch 43).

BB) Umsetzungen mit sekundären Aminen

Beim Zutropfen einer ätherischen Diäthylaminlösung zu einer ätherischen Lösung von Selenigsäurediäthylester mischten sich beide Lösungen vollkommen klar ohne eine äusserlich erkennbare Reaktion. Erst beim weiteren Zutropfen eines grossen Überschusses Amin bildete sich ein dicker, weisser Niederschlag, der sich anfangs schnell, später langsam wieder löste. Dann blieb die Lösung trüb und am Boden schied sich ein sehr viskoses, gelbes Öl ab. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels hatte sich das anfangs gelbe Öl rotbraun gefärbt. Ausserdem roch es stark nach Amin, selbst nach mehrstündigem Behandeln im Ölvakuum. In Wasser wurde das Öl augenblicklich unter Abscheidung von rotem Selen zersetzt. Qualitativ konnten in dem Öl Selen und Amin nachgewiesen werden. Quantitative Analysen lieferten völlig un-reproduzierbare Werte (Versuch 44).

Beim Versetzen einer ätherischen Esterlösung mit Piperidin trat keine erkennbare Reaktion ein. Beim Erwärmen der Lösung auf dem Wasserbad trat eine leichte Gelbfärbung auf, die sich bei längerem Erwärmen etwas vertiefte. Beim Abdestillieren des Lösungsmittels färbte sich die Lösung immer dunkler. Zuletzt blieb ein dunkelbraunes, sehr zähes Öl, das sich auch im Ölpumpenvakuum nicht mehr destillieren liess. Bei einer Badtemperatur von etwa 100°C zersetzte sich das Öl. Qualitativ konnten in dem Öl Selen und Amin nachgewiesen werden (Versuch 45).

Offenbar ist eine Gruppierung

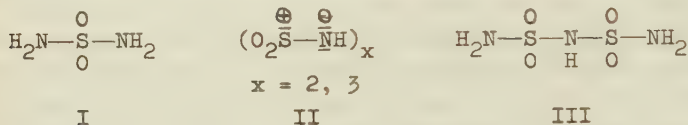


lie in diesen Verbindungen vorliegen müsste, aus sterischen Gründen entweder nicht mehr möglich oder bereits so unbeständig, dass sie leicht zerfällt.

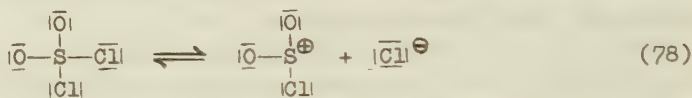
2. Umsetzungen von Selensäurehalogeniden

a) Umsetzungen von Sulfurylhalogeniden ¹⁰⁴⁾

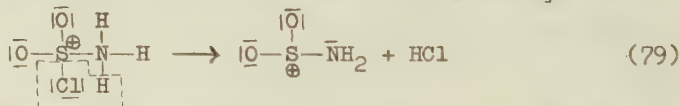
Lässt man Sulfurylchlorid mit Ammoniak reagieren, so erhält man je nach den Reaktionsbedingungen die Säureamide der Schwefelsäure Sulfamid (I), Sulfimid (II) und Imidosulfamid (III) ^{105 - 112)}. Man stellt sich die Umsetzung im einzelnen so vor, dass



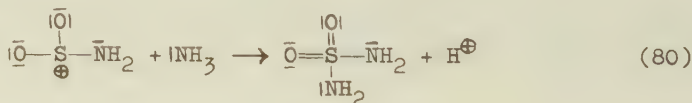
Sulfurylchlorid primär in Ionen dissoziiert oder doch mindestens im Sinne der Gleichung (78) polarisiert ist, wie das nach



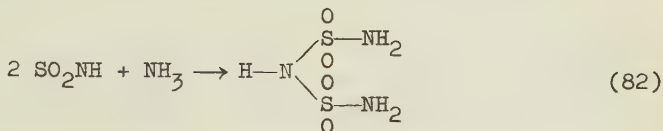
Untersuchungen von H. SPANDAU und V. GUTMANN ¹¹³⁾ bei zahlreichen Säurechloriden der Fall ist. Das Sulfurylmonochlorid-Ion ist dann als Lewis-Säure zu Anlagerungsreaktionen in der Lage. Bei der Addition von Ammoniak entsteht ein Zwischenprodukt, das unter Abspaltung von Chlorwasserstoff das Ion $[\text{O}_2\text{SNH}_2]^{\oplus}$ bildet:



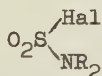
Dieses Ion kann sich mit überschüssigem Ammoniak zu Sulfamid umsetzen oder auch durch Abgabe eines Protons in polymeres Sulfimid übergehen:



Aus dem Sulfurylimid entsteht durch Addition von Ammoniak Imidosulfamid:



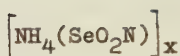
Es ist bisher nicht gelungen, bei der Umsetzung zwischen Sulfurylchlorid und Ammoniak ein Zwischenprodukt zu fassen, in dem die Sulfurylgruppe gleichzeitig mit NH_2 und Cl verbunden ist. Setzt man Sulfurylhalogenid mit Aminen um, so kann man solche Derivate vom Typ



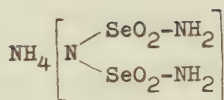
aber leicht fassen. Derartige Stoffe sind besonders beständig, wenn als Halogen Fluor eingebaut ist ^{114, 115)}.

b) Umsetzungen von Selendioxy-difluorid

Ausser den schon lange bekannten Säurehalogeniden des Selen(IV) wurde in neuerer Zeit das Selendioxy-difluorid, das Difluorid der Selensäure, SeO_2F_2 , von A. ENGELBRECHT und B. STOLL ⁸⁰⁾ erstmals dargestellt. Die Autoren erhielten die Verbindung durch Umsetzung von trockenem Bariumselenat mit einem grossen Überschuss von Fluorschwefelsäure und Abdestillieren des dabei entstehenden Difluorids. Selendioxy-difluorid ist ein farbloses Gas, das bei $-8,4^\circ\text{C}$ siedet und bei $-99,5^\circ\text{C}$ schmilzt. Nach den obigen Autoren reagiert Selendioxy-difluorid mit gasförmigem Ammoniak unter Entzündung und Bildung von rotem Selen. In Tetrachlorkohlenstoff unter Eiskühlung bilden beide Gase ein festes, weisses Produkt. Nach A. ENGELBRECHT und F. CLEMENTI ¹¹⁶⁾ handelt es sich dabei um ein Gemisch aus Ammoniumfluorid und einem weissen Pulver der Bruttozusammensetzung $\text{SeO}_2\text{N}_2\text{H}_4$. Das letztere ist ein komplexes Gemisch, dessen Hauptprodukt das Ammoniumsalz eines polymeren, cyclischen Selensäureimids (IV) und das Ammoniumsalz der Imido-diamido-diselensäure (V) ist.

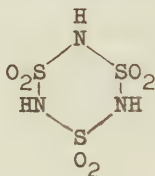


IV

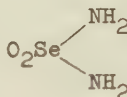


V

Die Verbindung IV ist sehr wahrscheinlich analog dem Trisulfimid (VI) gebaut. Die dem Sulfamid analoge Verbindung VII konnte bei dieser Reaktion nicht erhalten werden. Auch sind keine Anzeichen vorhanden, dass ein höheres cyclisches Produkt VIII gebildet worden wäre.

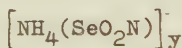


VI



VII

te bei dieser Reaktion nicht erhalten werden. Auch sind keine Anzeichen vorhanden, dass ein höheres cyclisches Produkt VIII gebildet worden wäre.



VIII

Verbindung V ist das erste Glied einer homologen Reihe der allgemeinen Zusammensetzung IX, deren mengenmässiger Anteil mit zunehmender Kettenlänge gleichmässig abnimmt. Die Autoren konnten diese Verbindung bis $x = 10$ im Papierchromatogramm als einzelne Flecken nachweisen.



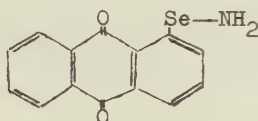
IX

3. Umsetzungen von Selenenylhalogeniden

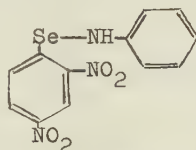
Selenenylhalogenide (Arylselenenhalogenide), ArSeCl und ArSeBr , erhält man nach O. BEHAGEL und H. SEIBERT¹¹⁷⁾ durch Umsetzung von organischen Diseleniden mit Sulfurylchlorid oder durch Einwirkung von elementarem Halogen auf Arylselencyanide.

Nach O. BEHAGEL und W. MÜLLER¹¹⁸⁾ wurde durch Umsetzung von α -Anthrachinon-selenenylbromid mit Ammoniak das α -Anthrachinon-selenenamid (I) dargestellt. Ebenso wurden durch Umsetzung mit

Diäthylamin und Anilin das Anthrachinon-selenendiäthylamid und Anthrachinon-selenenanilid hergestellt.



I

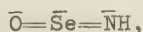


II

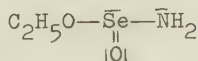
Nach W. S. COOK und R. A. DONIA ¹¹⁹⁾ lassen sich aus 2,4-Dinitrobenzol-selenenylbromid 2,4-Dinitro-benzol-selenenanilid (II), -p-toluidid und -p-bromanilid gewinnen. Selenenylbromide kondensieren sich nach Untersuchungen von H. RHEINBOLDT und M. PERRIER ¹²⁰⁾ allgemein leicht mit primären und sekundären aliphatischen Aminen unter Bildung von Selenenamiden.

4. Zusammenfassung

Alle in der Literatur bekannten Umsetzungen von Selenoxychlorid mit Ammoniak führen zu Stickstoffselenid. Umsetzungen von Selenoxychlorid mit Aminen geben zum Teil echte, zum Teil unechte Selenstickstoffverbindungen, zum Teil bilden sie Addukte. Ein solches Addukt mit Ammoniak, $\text{SeOCl}_2 \cdot 4 \text{NH}_3$, ist in der Literatur ebenfalls beschrieben, jedoch existiert dieses Addukt nach eigenen Untersuchungen nicht. Es handelt sich dabei vielmehr um ein Gemisch aus Selenylimid und Ammoniumchlorid. Dieses Selenylimid,

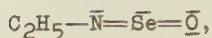


konnte erstmalig bei der Reaktion von Selenigsäurediäthylester mit Ammoniak bei Umsetzung einer sehr verdünnten Lösung erhalten werden. Als zweites Produkt wurde der monosubstituierte Ester



isoliert. Bei der Umsetzung von Selenoxychlorid mit Äthylamin wurde auch mit grosser Wahrscheinlichkeit das N-substituierte

Selenylimid,



aufgefunden. Ebenso konnte bei der Umsetzung des Selenigsäureesters mit primären Aminen die Existenz der substituierten Amidoester,



wahrscheinlich gemacht werden.

Alle diese Verbindungen stellen im Idealfall farblose oder weisse, teilweise auch kristalline Verbindungen dar. Sie sind äusserst unbeständig und werden an feuchter Luft schnell, durch Wasser augenblicklich unter Abscheidung von rotem Selen zersetzt.

Durch die Auffindung dieser Zwischenverbindungen ist man dem Verständnis des Bildungsmechanismus bei der Darstellung von Stickstoffselenid aus Selenigsäurediäthylester und Ammoniak um etwas näher gekommen.

V. Umsetzungen von Selenoxiden mit Ammoniak und Aminen

Oxide des Selens gibt es im Gegensatz zum Schwefel nur zwei. Während das Selendioxid schon sehr lange bekannt ist, wurde das Selentrioxid erst vor einigen Jahren rein dargestellt.

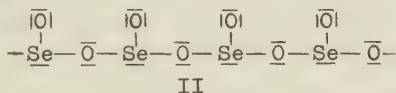
1. Umsetzungen von Selendioxid

Wie von den Selenhalogeniden und -säurehalogeniden, so leiten sich auch vom Selendioxid durch formalen Ersatz des Sauerstoffs durch das isostere NH Selenstickstoffverbindungen ab. Ebenso sollte Selendioxid wie Schwefeldioxid in der Lage sein, sich an nukleophile Reagentien unter Adduktbildung anzulagern.

a) Konstitution von Selendioxid

Selendioxid bildet in reinem Zustand weisse, glänzende Nadeln, die bei 315°C sublimieren. Die Darstellung erfolgt in der Hauptsache nach der alten Vorschrift von V. LENHER¹²¹⁾ durch Oxidation von elementarem Selen mit Salpetersäure. Zur Reinigung wird dann mehrmals sublimiert.

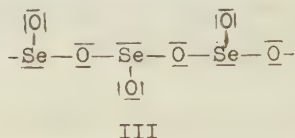
Im Gegensatz zum monomeren, gasförmigen Schwefeldioxid (I) ist Selendioxid (II) hochpolymer.



Das SeO_2 -Gitter besteht nach J. D. MC CULLOUGH¹²²⁾ aus flachen Ketten von abwechselnd Selen- und Sauerstoffatomen. Im festen Selendioxid gibt es demnach keine SeO_2 -Molekeln im eigentlichen Sinn, sondern lange Ketten, in denen zwei nicht nur in kristallographischer, sondern auch in chemischer Hinsicht verschiedene Arten von Sauerstoffatomen auftreten. Jedes O_I -Atom ist an zwei, jedes O_II -Atom nur an ein Se-Atom gebunden. Die Bindungsweise wird nach J. D. MC CULLOUGH durch Formel III wiedergegeben.

Nach Untersuchungen von K. J. PALMER und N. ELLIOT¹²³⁾ beträgt

der Abstand Se - O nach Elektronenbeugungsaufnahmen von SeO_2 -Dampf $1,61 \pm 0,03 \text{ \AA}$. Ob die Molekel gestreckt oder gewinkelt ist, konnten die Autoren nicht mit Sicherheit feststellen.



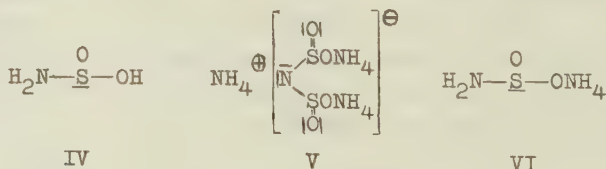
b) Literatur

α) Umsetzungen von Schwefeldioxid ¹²⁴⁾

Lässt man gasförmiges Schwefeldioxid mit gasförmigem Ammoniak reagieren, so findet eine lebhaftete Reaktion statt, die schon A. DÖBEREINER ¹²⁵⁾ beobachtet hat, und es entsteht je nach den Molverhältnissen der Reaktionspartner ein gelbes bis rotes Reaktionsprodukt.

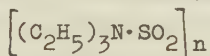
Bei der Einwirkung eines grossen Überschusses an Schwefeldioxid auf Ammoniak bildet sich ein gelbes Produkt der Zusammensetzung $\text{SO}_2 \cdot \text{NH}_3$ ^{87, 126)}, das H. SCHUMANN ¹²⁶⁾ und H. SCHIFF ¹²⁷⁾ als Amidosulfinsäure (IV) aufgefasst haben. Lässt man überschüssiges Ammoniak mit Schwefeldioxid in der Gasphase reagieren, so erhält man rotes $\text{SO}_2 \cdot 2 \text{NH}_3$ ¹²⁸⁾. F. EPHRAIM und H. PIOTROWSKI ⁸⁷⁾ fassten diese Verbindung als Triammoniumsalz der Imidodisulfinsäure (V) auf.

Lässt man die Reaktion zwischen SO_2 und überschüssigem NH_3 in einem indifferenten organischen Lösungsmittel vor sich gehen, so entsteht ein weisses Produkt der Zusammensetzung $\text{SO}_2 \cdot \text{NH}_3$ ¹²⁹⁾, das offenbar als Ammoniumsalz der Amidosulfinsäure (VI) aufzufassen ist.



Die Fähigkeit des Schwefeldioxids, mit nukleophilen Reagentien Addukte zu bilden, auf die sicher auch der erste Schritt der Umsetzung zwischen Schwefeldioxid und Ammoniak zurückzuführen ist, zeigt sich auch recht eindrucksvoll, wenn man Schwefeldioxid mit Aminen oder Aminoxiden reagieren lässt. Hierbei reagieren besonders die Aminoxide besonders leicht mit Schwefeldioxid. So bildet nach A. B. BURG¹³⁰⁾ Trimethylaminoxid z. B. zwei Addukte $(\text{CH}_3)_3\text{NO} \cdot \text{SO}_2$ und $(\text{CH}_3)_3\text{NO} \cdot 2 \text{SO}_2$, von denen nur das letztere Schwefeldioxid wieder leicht abgibt.

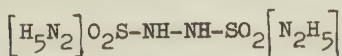
Jedoch liefern auch Amine stabile Addukte. So beschreiben z. B. K. WICKERT und G. JANDER¹³¹⁾ ein polymeres Addukt



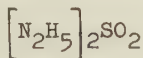
bei der Einwirkung von flüssigem Triäthylamin auf flüssiges Schwefeldioxid. Nach A. B. BURG¹³⁰⁾ liegt jedoch dieses Addukt auch im flüssigen Schwefeldioxid als Lösungsmittel monomer vor.

Angesichts dieser Tatsache, dass Schwefeldioxid mit Aminen und Aminoxiden stabile Addukte bildet, überrascht es nicht, dass SO_2 auch mit Hydroxylamin lebhaft reagiert. F. RASCHIG¹³²⁾ fand, dass sich Schwefeldioxid und Hydroxylamin miteinander umsetzen. Allerdings bildet sich dabei kein einfaches Addukt, sondern es entsteht Amidoschwefelsäure, $\text{NH}_2\text{-SO}_3\text{H}$. H. H. SISLER und L. F. AUDRIETH¹³³⁾, die diese Reaktion näher untersucht haben, erkannten, dass Hydroxylammoniumsalz mit Schwefeldioxid besonders dann rasch reagierten, wenn sie die Umsetzung bei erhöhtem Druck vornahmen.

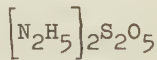
Auch die Reaktion zwischen Schwefeldioxid und Hydrazin ist untersucht worden. F. EPHRAIM und H. PIOTROWSKI⁸⁷⁾ erhielten dabei in sehr glatter Reaktion einen weissen Stoff, den sie für das Hydrazoniumsalz einer Hydrazindisulfinsäure (VII) hielten. M. GOEHRING und H. KASPAR¹³⁴⁾ erkannten jedoch, dass beim Einleiten von Schwefeldioxid in eine alkoholische Hydrazinlösung zunächst Hydrazoniumsulfit (VIII) und mit mehr SO_2 Hydrazoniumdisulfit (IX) ausfällt, während Salze der Hydrazindisulfinsäuren auf diese Weise nicht erhalten werden können.



VII



VIII



IX

B) Umsetzungen von Selendioxid

Mit Selendioxid sollte man nun analoge Reaktionen erwarten können. Tatsächlich sind auch Umsetzungen zwischen Selendioxid und Ammoniak zum Teil schon recht lange bekannt, zum Teil erst in jüngerer Zeit durchgeführt worden.

Eine Umsetzung der beiden Partner in der Gasphase ist wegen der sehr schweren Flüchtigkeit des Selendioxids nicht möglich. Es gibt daher prinzipiell nur zwei Möglichkeiten der Reaktion der beiden Partner: Die heterogene Umsetzung von festem Selendioxid mit gasförmigem oder flüssigem Ammoniak, oder die homogene Umsetzung einer Lösung von Selendioxid mit Ammoniak.

Umsetzungen von Selendioxid mit Aminen sind bisher kaum beschrieben.

aa) Umsetzungen von Selendioxid ohne Lösungsmittel

Die Einwirkung von Ammoniak auf festes Selendioxid ist bereits recht früh untersucht worden. So ist A. MICHAELIS⁸⁶⁾ der Meinung, dass Selendioxid im Gegensatz zu Schwefeldioxid mit Ammoniak keine Verbindung bildet. Beim Erhitzen erfolge lediglich Zersetzung in Stickstoff, Selen und Wasser. Auch G. GORE¹³⁵⁾ berichtet von keiner sichtbaren Veränderung des Selendioxids bei der Einwirkung von Ammoniak.

Die erste geringe Umsetzung zwischen Selendioxid und Ammoniak beobachteten H. J. EMELEUS und H. L. RILEY¹⁰⁾. Danach erfolgt eine Reaktion bereits bei Zimmertemperatur, wenn das Oxid feucht ist, jedoch erst bei 40°C, wenn es trocken ist. Als Reaktionsprodukte wurden Selen, Stickstoff, Wasser und etwas Salpetersäure erhalten. Daneben bildete sich immer eine explosive Substanz, die als Stickstoffselenid angesehen wurde.

Alle diese Versuche waren bei Normaldruck mit gasförmigem Ammoniak ausgeführt worden. J. JANDER und V. DOETSCH^{12, 13)} untersuchten die Reaktion im Autoklaven unter Druck mit flüssigem Ammoniak. Hierbei erhielten sie neben Produkten unvollständiger Ammonolyse reines Stickstoffselenid in Ausbeuten zwischen 20 und 25 %.

Über den Mechanismus dieser Reaktion geben die Autoren keine

Auskunft. Sie beschreiben jedoch eine gelbe bis olivgrüne Färbung des Ammoniaks bei der Einwirkung auf Selendioxyd. Nach dem Abfiltrieren und Abdampfen des Ammoniaks hinterblieb eine dünne, zitronengelbe Kruste, die sich an feuchter Luft schnell unter Abscheidung von rotem Selen zersetzte. Unter NH_3 -Atmosphäre färbte sich diese zitronengelbe Substanz in einigen Stunden braun. Die Autoren halten diese gelbe Substanz für ein Produkt unvollständiger Ammonolyse, welches sich an feuchter Luft hydrolytisch zersetzte und unter NH_3 -Atmosphäre bei Raumtemperatur in Selen und stickstoffreichere Selenverbindungen übergeht.

Auch bei der Umsetzung im Bombenrohr beobachteten die Autoren eine Gelbfärbung des flüssigen Ammoniaks, aus dem sich die gleiche zersetzliche, gelbe Substanz isolieren liess. Unter dem gelb gefärbten Ammoniak hatte sich neben nicht umgesetztem Selendioxyd über eine gelbe Zwischenstufe ein orange-bräunliches Pulver gebildet, das spezifisch merklich schwerer als Selendioxyd war, und das sich als ein Gemisch aus Selen und Stickstoffselenid erwies.

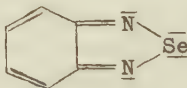
Über Umsetzungen von restem Selendioxyd mit Aminen sind nur wenige Arbeiten veröffentlicht. So entsteht nach C. CHABRIÉ⁽¹³⁶⁾ bei mehrstündigem Erwärmen von Selendioxyd mit Äthylamin auf 130 bis 140°C ein kristallisiertes Reaktionsprodukt unbestimmter Zusammensetzung. Mit Anilin reagiert Selendioxyd bei Zimmertemperatur nach dem selben Verfasser lebhaft. Bei 120 bis 130°C verläuft die Reaktion explosionsartig unter Bildung einer violetten Substanz, die nicht näher untersucht wurde. M. HENZE⁽¹³⁷⁾ berichtet, dass Selendioxyd (wahrscheinlich bei Zimmertemperatur) von reinem Pyridin nicht angegriffen wird. E. EDGINGTON und J. B. FIRTH⁽⁸³⁾ stellten dagegen fest, dass 1 Mol SeO_2 mit 2 Mol Pyridin bei mehrstündigem Erwärmen auf 100°C unter Bildung einer schweren, gelben, in Pyridin unlöslichen Schicht reagiert, die wahrscheinlich die Verbindung $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{SeO}_2$ enthält. Daneben wird noch etwas elementares Selen erhalten. Beim Einleiten von Chlor in eine Mischung von Selendioxyd und Pyridin wurde von den Autoren unter Erwärmung eine kristallisierte Verbindung erhalten, der wahrscheinlich die Formel $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{SeO}_2\text{Cl}$ zukommt.

Im Gegensatz zu C. CHABRIÉ stellten J. F. DEUPREE und R. E. LYONS ¹³⁸⁾ fest, dass bei Zimmertemperatur beim Schütteln von Selendioxyd mit Anilin keine Reaktion eintritt. Erst bei leichtem Erwärmen wurde eine Umsetzung unter Bildung von Anilinschwarz beobachtet.

bb) Umsetzungen von Selendioxyd in Lösung

Selendioxyd löst sich sehr leicht in Wasser unter Bildung von seleniger Säure. Beim Eindampfen einer wässrigen Lösung, die Selendioxyd und Ammoniak im Verhältnis 2:1 enthält, entsteht nach J. J. BERZELIUS ¹³⁹⁾ ein saures Ammoniumselenit der Zusammensetzung $(\text{NH}_4)\text{H}_3(\text{SeO}_3)_2$ als zerfliessliche Masse. Aus einer konzentrierten wässrigen Lösung von Selendioxyd und überschüssigem Ammoniak wird nach J. JANICKIS ¹⁴⁰⁾ Ammoniumselenit, $(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, gebildet, das beim Abkühlen ausfällt. Beim Einleiten von Ammoniak bei höherer Temperatur erhält man nicht Ammoniumhydrogenselenit, $(\text{NH}_4)\text{HSeO}_3$, sondern Ammoniumpyroselenit, $(\text{NH}_4)_2\text{Se}_2\text{O}_5$.

Nach O. HINSBERG ^{72, 141)} geben Selendioxyd und Anilin in der Kälte in Gegenwart von Wasser Aniliniumselenit, während aromatische m- und p-Diamine Selendioxyd reduzieren und Äthylendiamin mit Selendioxyd nicht reagiert. Mit aromatischen o-Diaminen reagiert Selendioxyd dagegen glatt unter Wasseraustritt zu Piaselenol, $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Se}$, dem nach M. BATTEGAY und J. VÉCHOT ¹⁴²⁾ die Konstitution X zukommt. Piaselenol kristallisiert in farblosen Nadeln (Fp: 76°C) und ist in organischen Lösungsmitteln gut löslich.



X

Ausser in Wasser ist Selendioxyd nur noch in Alkoholen genügend gut löslich. In allen anderen Lösungsmitteln ist es praktisch unlöslich.

$\alpha\alpha)$ Konstitution der alkoholischen SeO_2 -Lösungen

Selendioxid löst sich in den niedrigen aliphatischen Alkoholen recht gut ^{143, 144)}. Über die Natur dieser Lösungen bestanden lange Zeit Unklarheiten. So fand O. HINSBERG ⁷²⁾, dass sich beim Abdampfen einer äthanolischen SeO_2 -Lösung quadratische Täfelchen abschieden, die er für äthylselenige Säure hielt. Auch H. A. CURTIS und R. M. BURNS ¹⁴⁵⁾ diskutierten in einer SeO_2 -Lösung in Isoamylalkohol das Auftreten von amylseleniger Säure. E. B. R. PRIDEAUX und G. GREEN ¹⁴⁶⁾ fanden bei der Bestimmung des Molekulargewichtes von Selendioxid durch Siedepunktserhöhung in Äthylalkohol ein zu hohes Molekulargewicht. Die Autoren liessen die Frage offen, ob sich dabei äthylselenige Säure gebildet habe, die das Molekulargewicht zu hoch erscheinen liess.

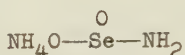
S. ASTIN und Mitarbeiter ¹⁴⁷⁾ vermuteten dagegen, dass sich Selendioxid in Alkohol unter Bildung von Methylhydrogenselenit oder Methylselenonsäure löst.

Eine endgültige Klärung des Problems brachten die Arbeiten von A. SIMON und R. PAETZOLD ¹⁴⁸⁾. Mit Hilfe von Ramanuntersuchungen wurde eindeutig bewiesen, dass Selendioxid beim Lösen in Methylalkohol oder Äthylalkohol unter Bildung eines Gemisches von alkylseleniger Säure, Dialkylselenit und Wasser vollständig umgesetzt wird. Aus diesen Lösungen lassen sich die alkylselenige Säure durch Kristallisation und der entsprechende Ester durch Destillation gewinnen.

$\beta\beta)$ Umsetzungen der alkoholischen SeO_2 -Lösungen

Bei der Einwirkung von trockenem Ammoniak auf eine Lösung von Selendioxid in absolutem Äthanol wird nach C. A. CAMERON und J. MACALLAN ¹⁴⁹⁾ eine als Ammoniumsalz der amidoselenigen Säure betrachtete Verbindung XI erhalten. Die kleinen, zerfliesslichen, farblosen Kristalle zersetzten sich bald unter Ammoniakabgabe zu einer Verbindung der Zusammensetzung $2 \text{SeO}_2 \cdot 3 \text{NH}_3$, das als saures Salz der amidoselenigen Säure (XII) formuliert wurde. Diese Verbindung soll auch beim Eindampfen der alkoholischen Lösung des neutralen Salzes auf dem Wasserbad bis zur be-

ginnenden Kristallisation erhalten werden.

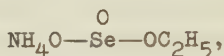


XI



XII

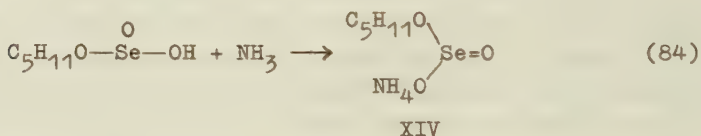
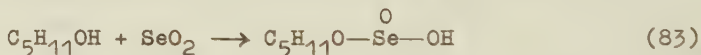
Unter gleichen Bedingungen wurden von E. DIVERS und S. HADA ¹⁵⁰⁾ bei völligem Wasserausschluss nur Ammoniumäthylselenit (XIII),



XIII

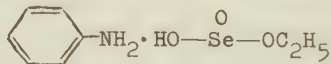
in Gegenwart von Wasser nur saure Ammoniumselenite erhalten. Die Autoren sind der Ansicht, dass Amido-, Imido- und Nitriloderivate der selenigen Säure nicht existieren.

Beim Einleiten von trockenem Ammoniak in eine Lösung von SeO_2 in Isoamylalkohol wird nach H. A. CURTIS und R. M. BURNS ¹⁴⁵⁾ ein weisser Niederschlag erhalten, den die Autoren für Ammoniumisoamylselenit (XIV) halten. Möglicherweise läuft die Reaktion dabei nach Ansicht der Autoren nach folgendem Schema ab:



XIV

Nach O. HINSBERG ⁷²⁾ erfolgt bei der Umsetzung von Selendioxyd mit Anilin in Äthanol keine Abscheidung eines Niederschlages. Beim Verdunsten des Lösungsmittels bleibt ein Salz zurück, das als Aniliniumäthylselenit (XV) angesehen wird. Bei längerem Er-

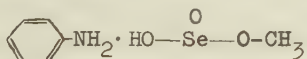


XV

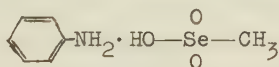
hitzen dieses Salzes in wässriger Lösung im Bombenrohr auf 100 bis 110°C tritt vollständige Zersetzung ein. Die Lösung färbt sich tiefblau und ein amorpher, schwarzblauer Körper wird ausgeschieden, in dem qualitativ Selen, Stickstoff, Kohlenstoff

und Wasserstoff nachgewiesen wurden.

Nach S. ASTIN und Mitarbeitern ¹⁴⁷⁾ reagieren mehrere aromatische Amine lebhaft mit Selendioxyd. Gibt man z. B. Anilin zu einer methylalkoholischen Lösung von Selendioxyd und entfernt den Überschuss an Alkohol im Vakuum, so erhält man einen cremefarbenen, kristallinen Festkörper. Mit völlig trockenen Reagentien wird eine weisse Verbindung erhalten. Das Produkt enthält je ein Mol an Anilin, Selendioxyd und Methanol. Beim Erhitzen mit Natronlauge konnte daraus kein Alkohol erhalten werden. Dies veranlasste die Autoren zu dem Schluss, dass es sich bei der Verbindung nicht um das Aniliniumsalz der methylselenigen Säure (XVI), sondern um das Aniliniumsalz der Methylselenonsäure (XVII) handelt.



XVI



XVII

Phenylhydrazin wirkt auf Selendioxyd nach O. HINSBERG ⁷²⁾ stets reduzierend unter Abscheidung von elementarem Selen. Es ist dabei gleichgültig, in welchem Lösungsmittel oder bei welcher Temperatur man arbeitet. Hydroxylamin reduziert Selendioxyd mit der selben Leichtigkeit.

Nach OECHSNER de CONINCK ¹⁴⁴⁾ reagiert auch Hydrazonium- oder Hydroxylammoniumchlorid mit Selendioxyd bei mässiger Wärme unter Selenabscheidung und Stickstoffentwicklung.

c) Neue Untersuchungen

α) Umsetzungen ohne Lösungsmittel

Umsetzungen von festem Selendioxyd mit gasförmigem oder flüssigem Ammoniak sind bereits ausführlich in der Literatur beschrieben. Beim Nacharbeiten der Versuche von J. JANDER und V. DOETSCH konnten die Beobachtungen dieser Autoren bestätigt werden. Es wurde auch die von ihnen beschriebene gelbe Substanz erhalten. Jedoch war diese Verbindung so unbeständig, dass keine quantitativen Analysen durchgeführt werden konnten. Qualitativ wurde

in der Verbindung sowohl Selen als auch Ammoniak nachgewiesen (Versuch 46).

Beim Erhitzen von festem Selendioxyd mit Aminen, die bei Zimmertemperatur flüssig sind, im offenen Reagenzglas wurde eine Reaktion beobachtet. Erwärmt man festes Selendioxyd mit Diäthylamin, so bildet sich ein schwer bewegliches, gelbes Öl, das sich unter Selenabscheidung zersetzt. Eine Abtrennung des Öls von nicht umgesetztem Selendioxyd war nicht möglich. Zwar war das Öl in Äthanol löslich, aber zugleich wurde auch Selendioxyd gelöst. Eine qualitative Analyse brachte den Nachweis von Selen und Amin (Versuch 47).

Beim Erhitzen von Selendioxyd mit Triäthylamin wurde ein völlig gleiches Ergebnis erhalten (Versuch 48).

Erhitzte man Selendioxyd mit Anilin, so bildete sich eine dunkelviolette Substanz, die schon C. CHABRIÉ¹³⁶⁾ beschrieben hat, und die nach J. F. DEUPREE und R. E. LYONS¹³⁸⁾ Anilinschwarz sein soll. Beim Aufnehmen der nur leicht erhitzten Mischung in Schwefelkohlenstoff schied sich aus dem gelben Filtrat eine rote Verbindung aus, die keinen Stickstoff enthielt, und wohl als Selen anzusprechen ist (Versuch 49).

Aus einer Mischung von Selendioxyd und flüssigem Äthylamin im Bombenrohr hatte sich nach zweiwöchigem Lagern bei Zimmertemperatur ein schwarzbrauner Kristallkuchen abgeschieden. Darüber war eine Schicht einer weissen Substanz, die entweder ein Reaktionsprodukt aus Selendioxyd und Amin oder unverändertes Selendioxyd oder ein Gemisch aus beiden sein sollte. Das Äthylamin war gelb gefärbt.

Der feste Rückstand wurde nach dem Abdampfen des Äthylamins in Äthanol aufgenommen. Dabei blieb der schwarze Körper ungelöst, während die weisse Substanz in Lösung ging. Der schwarze Körper bestand aus reinem Selen. Die alkoholische Lösung färbte sich beim Abziehen des Lösungsmittels dunkel und zersetzte sich dann unter Abscheidung von schwarzem Selen. Es ist anzunehmen, dass bei der Reaktion eine unbeständige Verbindung zwischen Selendioxyd und Äthylamin entstanden war, denn eine alkoholische Lösung von SeO_2 zersetzt sich beim Abziehen des Lösungsmittels nicht, sondern es scheidet sich bekanntlich weisse äthylseleni-

ge Säure aus (Versuch 50).

Bei der Umsetzung von Selendioxyd mit flüssigem Äthylamin im Bombenrohr bei Zimmertemperatur war der gesamte Rohrinhalt nach 12 Stunden zu einer weissen Masse erstarrt. Nach den Analysen handelt es sich bei dem Produkt um eine Verbindung



Berechnete Werte für $\text{SeO}_2 \cdot 2 \text{NH}_2\text{-CH}_3$:

45,89 % Se und 16,28 % N.

Gefundene Werte:

44,03 % Se und 15,61 % N.

Das Atomverhältnis dieser Verbindung berechnet sich aus den Analysen zu

Se : N = 1 : 1,95.

An der Luft färbte sich die weisse Verbindung schnell gelb und zerfloss unter Abscheidung von rotem Selen zu einer schmierigen Masse. Mit Wasser erfolgte sofort Zersetzung. Die wässrige Lösung reagierte alkalisch. In trockenem Äthanol ist die Verbindung mit gelber Farbe löslich. Die Lösung zersetzte sich aber schnell unter Abscheidung von Selen. Bei trockenem Erhitzen gibt die Verbindung laufend Amin ab, das durch Färbung eines Indikatorpapiere nachgewiesen werden kann. Bei 99°C schmolz sie unter Zersetzung (Versuch 51).

Bei der Umsetzung von Selendioxyd mit überschüssigem, flüssigem Dimethylamin im Bombenrohr hatte sich das Selendioxyd nach einigen Tagen vollständig aufgelöst. Als Reaktionsprodukt hatte sich eine farblose Lösung gebildet, die nur ganz geringe Mengen an schwarzem Selen enthielt. Beim Eindampfen des Amins färbte sich die Lösung leicht gelbgrün, dann trat eine weisse Trübung auf. Als Rückstand blieb ein farbloses Öl, das in Äther unlöslich war. Durch Wasser wurde es sofort unter Selenabscheidung zersetzt. Ebenso trat beim Versuch, das Öl im Vakuum zu destillieren, Zersetzung ein.

Aus den Analysenwerten

37,4 % Se und 9,60 % N

ergibt sich mit grosser Wahrscheinlichkeit eine Verbindung



Wenn auch die für diese Verbindung berechneten Werte:

44,2 % Se und 11,8 % N

doch erheblich über den gefundenen Werten liegen, so spricht doch das gefundene Atomverhältnis von

Se : N = 2 : 2,92

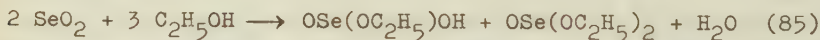
eindeutig für die angenommene Verbindung. Wahrscheinlich werden die Analysenfehlbeträge durch Äther, der an der Verbindung anhaftet, erklärt (Versuch 52).

Über die Bindungsart dieser beiden Verbindungen liegen keine klaren Vorstellungen vor. Wahrscheinlich dürfte es sich um Addukte der Amine an das Selendioxyd handeln.

β) Umsetzungen von Selendioxyd in Äthanol

Beim Einleiten von trockenem Ammoniak in eine Lösung von Selendioxyd in sorgfältigst absolutiertem Äthylalkohol fiel nach einiger Zeit ein weisser Niederschlag aus. Dann erstarrte die Lösung fast völlig zu einem weissen Kristallbrei, der abgesaugt und im Vakuum getrocknet wurde.

Beim Lösen von Selendioxyd in Äthanol sollte sich nun nach den Untersuchungen von A. SIMON und R. PAETZOLD ¹⁴⁸⁾ ein Gemisch von äthylseleniger Säure, Diäthylselenit und Wasser wohl nach der Gleichung



gebildet haben. Das Wasser könnte nun entweder mit noch nicht umgesetztem Selendioxyd oder mit dem Mono- oder Diäthylester unter Bildung von seleniger Säure reagieren. Beim Einleiten von Ammoniak müsste also sowohl das Ammoniumsalz der äthylselenigen Säure als auch Ammoniumselenit entstehen und ausfallen.

Ebenso wird aber auch der beim Lösen von Selendioxyd in Äthanol gebildete Diäthylester der selenigen Säure mit Ammoniak unter Bildung von Selenylimid und ähnlichen Verbindungen reagieren,

die ebenfalls ausfallen.

Der Niederschlag muss also ein komplexes Gemisch der verschiedensten Verbindungen darstellen, zumal die Reaktionen ja wohl nicht einheitlich und quantitativ in einer Richtung verlaufen, sondern sich je nach den Reaktionsbedingungen Gleichgewichte ausbilden werden. Durch diese Gleichgewichte werden dann wiederum die resultierenden Reaktionsprodukte massgeblich beeinflusst.

Es war also nicht verwunderlich, dass bei den Analysen der weissen Verbindung aus mehreren verschiedenen Ansätzen stets erheblich schwankende Werte resultierten.

Die Substanz war auch unbeständig; sie färbte sich an der Luft allmählich rot. Dies ist sicher ein Beweis für die Anwesenheit von Selenylimid, denn die anderen bei der Reaktion entstandenen Ammoniumsalze sollten an der Luft beständig sein.

Eine einheitliche Bildung von Ammoniumäthylselenit, wie sie E. DIVERS und S. HADA¹⁵⁰⁾ beschrieben haben, wurde nicht festgestellt (Versuch 53).

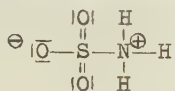
Beim Einleiten von Aminen in die äthylalkoholische SeO_2 -Lösung zeigte sich auch nach längerer Zeit kein Niederschlag. Mit Hydroxylamin und Hydrazin wurde sofort rotes Selen abgeschieden (Versuch 54).

2. Umsetzungen von Selentrioxid

Ebenso wie Schwefeltrioxid, wegen seiner geringeren Elektronegativität sogar noch leichter, sollte auch Selentrioxid zur Bildung von Addukten mit Ammoniak und seinen Derivaten in der Lage sein. Durch Umlagerung eines solchen Adduktes könnten dann Amidoselensäure und andere Reaktionsprodukte entstehen. Allerdings ist hier neben anderen Argumenten die sehr ausgeprägte Oxidationswirkung des Selentrioxids zu berücksichtigen, welche die des Schwefeltrioxids noch beträchtlich übersteigt. Durch diese Oxidationswirkung könnte das Ammoniak oxidiert und so die Bildung einer Verbindung verhindert werden.

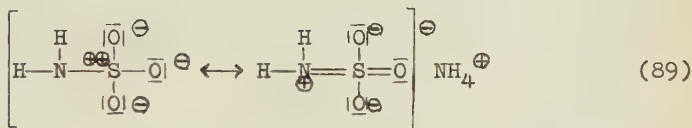
Tatsächlich ist es aber in neuerer Zeit gelungen, ein Addukt des SeO_3 an Pyridin zu isolieren und daraus Amidoselensäure darzustellen.

röntgenographischen Untersuchungen von F. A. KANDA und K. J. KING ¹⁵⁴⁾ als inneres Ammoniumsalz (II) vor.



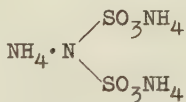
II

Verwendet man bei der Umsetzung verflüssigtes Ammoniak, so entsteht das Ammoniumsalz der Amidoschwefelsäure, das nach den Untersuchungen von C. A. JEFFREY und H. J. STADLER ¹⁵⁵⁾ die Struktur III hat.



III

Gleichzeitig entstehen dabei die Ammoniumsalze der Imidodischwefelsäure, z. B. IV.



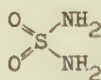
IV

Neben diesen Additionsreaktionen verlaufen Umsetzungen zwischen Schwefeltrioxid und Ammoniak je nach den Reaktionsbedingungen in sehr unterschiedlicher Weise. Mit dieser Reaktion befassen sich der technischen Bedeutung wegen zahlreiche Patente ¹⁵⁶⁾. Auch in theoretischer Hinsicht ist diese Reaktion immer wieder untersucht worden ^{157 - 160)}. Vor allem P. BAUMGARTEN und A. H. KRUMMACHER ¹⁶¹⁾ haben sich mit dieser Umsetzung befasst und ihren Ablauf gedeutet. In neuerer Zeit haben besonders R. APPEL ¹⁶²⁾ und W. HUBER ¹⁶³⁾ die Reaktion gründlich studiert. Nach den letzten beiden Autoren wird neben den Anlagerungsreaktionen immer eine Kondensationsreaktion beobachtet, bei der intermediär das Ion

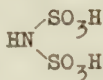


entsteht.

Dieses Ion bildet mit überschüssigem Ammoniak bzw. mit Amidionen Sulfamid (V). Bei Gegenwart von HSO_4^- wird es in Imidodisulfonat (VI) übergeführt. Mit überschüssigem SO_3 entsteht



V

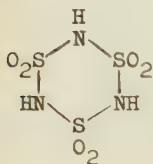


VI

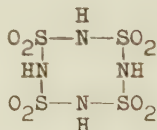


VII

daraus Sulfimid (VII), das sich zu einem Trimeren (VIII) oder Tetrameren (IX) polymerisieren kann, und das mit überschüssigem SO_3 und wenig Wasser zu Polysulfimid-schwefelsäure (X) zusammentreten kann.



VIII

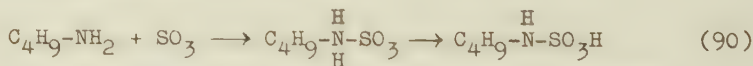


IX



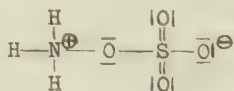
X

Amine verhalten sich unter analogen Bedingungen anders als Ammoniak. Eine Kondensationsreaktion findet hier offenbar nicht statt, denn bei der Umsetzung von Butylamin mit überschüssigem Schwefeltrioxid in Nitromethan entstand nach W. HUBER¹⁶³⁾ nur Butylamidoschwefelsäure (XI) nach:



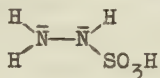
XI

Bei der Umsetzung von Schwefeltrioxid mit Hydroxylamin lagert sich SO_3 an das Hydroxylamin in exothermer Reaktion an, und es entsteht nach H. K. A. ZAHN¹⁶⁴⁾ Hydroxylamin-iso-monoschwefelsäure (XII).



XII

Die Reaktion zwischen Schwefeltrioxid und Hydrazin führt zum Hydrazoniumsalz einer Hydrazin-monoschwefelsäure (XIII), die auch in freier Form erhalten werden kann ^{165, 153}).

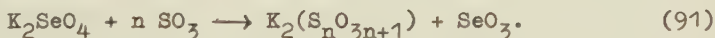


XIII

b) Umsetzungen von Selentrioxid

Selentrioxid, dessen Darstellung in reiner Form F. TOUL und K. DOSTÁL ¹⁶⁶) sowie H.-A. LEHMANN und G. KRÜGER ¹⁶⁷) erst vor wenigen Jahren gelungen ist, stellt eine sehr reaktionsfähige Substanz dar. In ihrer Affinität zum Wasser und auch in anderen Eigenschaften ist es dem Schwefeltrioxid sehr ähnlich. Nur in der Oxidationsfähigkeit übertrifft es dieses um ein beträchtliches.

Die Darstellung von Selentrioxid erfolgt nach H.-A. LEHMANN und G. KRÜGER durch Umsetzung von Kaliumselenat mit überschüssigem Schwefeltrioxid nach



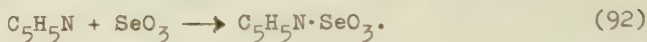
Nach qualitativen Versuchen von K. DOSTÁL und J. KREJČÍ ¹⁶⁸) wirkt Selentrioxid gegen Ammoniak stark oxidierend. Mit wässrigem und flüssigem Ammoniak reagierte Selentrioxid trotz guter Kühlung sehr heftig unter Lichterscheinung. In den festen Produkten dieser Reaktion wurden von den Autoren Ammoniumselenat, Ammoniumselenit, elementares Selen und etwa 8 bis 12 % Stickstoffselenid nachgewiesen.

Mit gasförmigem Ammoniak, das mit Stickstoff verdünnt war, wurde Selentrioxid überwiegend zu elementarem Selen und Stickstoffselenid reduziert.

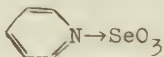
Die Autoren hatten auch versucht, Addukte des Selentrioxids an nukleophile Substanzen analog den SO_3 -Addukten darzustellen.

Nach erfolglosen Versuchen mit Dioxan und Triäthylamin ist es ihnen gelungen, ein Additionsprodukt des Selentrioxids an Pyridin zu erhalten.

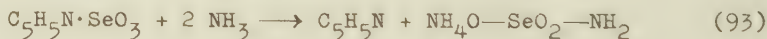
Bei Zimmertemperatur reagierte Selentrioxid mit Pyridin äußerst heftig unter Entzünden des Gemisches und momentaner Abscheidung von rotem Selen. Bei einer Umsetzung analog der Vorschrift von P. BAUMGARTEN¹⁵²⁾ zur Darstellung des Pyridin- SO_3^- -Adduktes konnte ein Pyridin- SeO_3 -Addukt, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{SeO}_3$, erhalten werden. Die Bildung des Adduktes verläuft nach dem Schema



Dazu nehmen die Autoren an, dass der Mechanismus dieser Reaktion der gleiche ist wie bei der Addition von Schwefeltrioxid an Pyridin nach P. BAUMGARTEN: Die SeO_3 -Molekel geht an das einsame Elektronenpaar des Stickstoffs im Pyridin und wird mit diesem Donatoratom durch semipolare Bindung verknüpft:



Das Addukt reagiert nach den Untersuchungen von K. DOSTÁL und J. KREJČÍ mit gasförmigem Ammoniak unter starker Erwärmung und Bildung von Ammoniumselenat, Ammoniumselenit, Stickstoffselenid und elementarem Selen. Trägt man jedoch die gepulverte Additionsverbindung vorsichtig in flüssiges, -70°C kaltes Ammoniak ein, so färbt sich das Reaktionsgemisch unter lebhafter Reaktion rot. Nach dem Abfiltrieren des unlöslichen Ammoniumselenats und -selenits lässt sich aus dem flüssigen Ammoniak eine feste Verbindung isolieren, welche sich als Ammonium-amidosele-
nat (XIV) erweist, und die nach



XIV

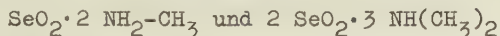
gebildet wurde.

3. Zusammenfassung

Bei der Umsetzung von festem Selendioxyd mit Ammoniak ohne Lösungsmittel bildet sich über bisher noch unbekannte Zwischenverbindungen Stickstoffselenid. Bei der Umsetzung mit Aminen sind in der Literatur einige Produkte beschrieben, die jedoch

nicht als völlig sicher anzusehen sind.

Beim Erhitzen von festem Selendioxyd mit Aminen im offenen Reagenzglas wurden ölige Produkte erhalten, die sehr unbeständig sind, in denen aber Selen und Amin nachgewiesen werden konnten. Bei der Umsetzung im Bombenrohr unter Druck aber bei Zimmertemperatur konnten die Verbindungen



neu dargestellt werden.

Umsetzungen einer äthanolischen SeO_2 -Lösung mit Ammoniak und Aminen sind in der Literatur beschrieben. Es kommt aber bei der Reaktion mit Ammoniak (und wohl auch mit Aminen) sicher nicht wie beschrieben zur Bildung eines einzigen Reaktionsproduktes, sondern es entsteht ein Gemisch der verschiedensten Verbindungen.

Die Bildung eines ersten SeO_3 -Adduktes und das daraus durch Umsetzung mit Ammoniak entstehende Ammoniumsalz der Amidoselensäure ist vor kurzer Zeit veröffentlicht worden.

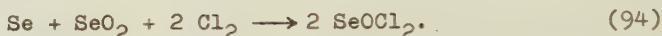
C. BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

I. Darstellung der Ausgangsstoffe

1. Darstellung von Stickstoffselenid

a) Selenoxychlorid, SeOCl_2

Die Darstellung von Selenoxychlorid erfolgt nach der Vorschrift von O. HÖNIGSCHMID und L. GÖRNHARDT ¹⁴⁾ sowie V. LENHER ¹⁵⁾ nach der Bruttogleichung



Dazu leitet man in eine Suspension von äquivalenten Mengen Selen und Selendioxid in Tetrachlorkohlenstoff einen reinen, trockenen Chlorstrom ein. Die Flüssigkeit färbt sich anfangs durch intermediär gebildetes Diselendichlorid braun, hellt sich aber mit fortschreitender Chlorierung allmählich wieder auf. Im weiteren Verlauf tritt eine vorübergehende Abscheidung von festem, weissem Selentetrachlorid ein. Die Reaktion ist so stark exotherm, dass das CCl_4 verdampft. Es wird aber in seiner Funktion als Suspensionsmittel in zunehmendem Masse durch frisch gebildetes Selenoxychlorid ersetzt, das elementares Selen gut löst und dadurch die weitere Chlorierung stark beschleunigt. Sobald die Flüssigkeit hellgelb gefärbt ist, wird neues Selen und Selendioxid eingetragen und die portionsweise Chlorierung solange fortgesetzt, bis die gewünschte Menge Selenoxychlorid dargestellt ist.

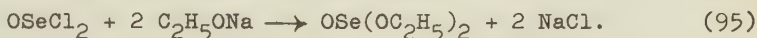
Das Rohprodukt sieht hellgelb aus und enthält nur geringe Mengen Selendioxid und Selentetrachlorid. Zur Reinigung wird es zunächst unter Normaldruck destilliert, wobei ein durch Diselendichlorid tiefbraun gefärbter Vorlauf übergeht. Die Hauptmenge destilliert bei $179^\circ\text{C}/720 \text{ mm}$ unter teilweiser Zersetzung über, während im Kolben weisse Krusten von Selendioxid zurückbleiben. Das hellgelbe Produkt wird unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit im Wasserstrahlvakuum nochmals destilliert. Der bei $69^\circ\text{C}/13 \text{ mm}$ übergelende Anteil wird einige Zeit über P_{40}^{O}

stehen gelassen und anschliessend nochmals über P_4O_{10} im Wasserstrahlvakuum destilliert.

Das Selenoxychlorid ist danach sehr rein. Es wird unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit abgefüllt und kann in zugeschmolzenen Ampullen praktisch unbegrenzte Zeit aufbewahrt werden.

b) Selenigsäurediäthylester, $OSe(OC_2H_5)_2$

Zur Darstellung des Selenigsäurediäthylesters nach W. STRECKER und H. E. SCHWARZKOPF ¹¹⁾ geht man von Natriumäthylat und Selenoxychlorid aus. Die Reaktion erfolgt dabei nach



20 g Natrium werden unter Rückflusskühlung in 200 ml absolutem Äthylalkohol gelöst. Nach beendeter Reaktion destilliert man die Hauptmenge des Alkohols ab und lässt zu dem breiigen Rückstand 70 g reines Selenoxychlorid unter Eiskühlung und öfterem Umschwenken zutropfen. Das durch geringe Selenabscheidung erdbeerfarbene Reaktionsprodukt wird ausgeäthert und der ätherische Auszug mit Natriumsulfat getrocknet. Man destilliert die Hauptmenge des Äthers auf dem Wasserbad ab und fraktioniert den Rückstand zweimal im Wasserstrahlvakuum. Der Ester geht dabei zwischen 83 und 85°C/14 mm als wasserklare Flüssigkeit über.

c) Stickstoffselenid, $(NSe)_x$

Die Umsetzung des Esters zu Stickstoffselenid nach W. STRECKER und H. E. SCHWARZKOPF ¹¹⁾ wird in einem 100 ml fassenden Weit-

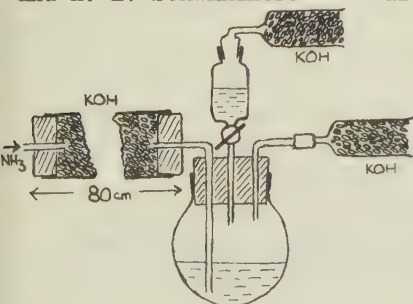


Abb. 1

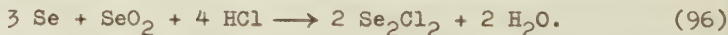
halskolben, der mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen versehen ist, durchgeführt. In dem Stopfen stecken ein Tropftrichter, ein bis auf den Boden reichendes Gasableitungsrohr und ein Gasableitungsrohr, das zu einem Trockenturm mit Ätzkali führt (Abbildung 1).

Man gibt in den Kolben 20 g über Natrium getrocknetes Benzol und spült die Apparatur mit Ammoniak, das in einem langen, weiten, mit Ätzkali gefüllten Glasrohr getrocknet wurde, luftfrei. Unter weiterem Durchleiten von Ammoniak werden dann langsam 3,1 g Selenigsäurediäthylester zugetropft. Es bildet sich eine anfangs grünliche Suspension, deren Farbe bald unter Stickstoffentwicklung in rotbraun übergeht. Nach etwa 2 Stunden saugt man den Niederschlag ab und trocknet ihn vorsichtig bei 105°C. Anschliessend wird zur Entfernung von Selendioxyd und Selen zuerst mit Wasser, dann mit einer 10 %igen KCN-Lösung und schliesslich nochmals mit Wasser bis zur Cyanidfreiheit gewaschen. Nach vorsichtigem Trocknen bei 105°C ist das Produkt sehr rein. Das reine Stickstoffselenid bewahrt man wegen seiner Explosivität am besten unter Wasser auf. Die trockene Substanz darf nie in Glasstöpselflaschen gefüllt werden, da beim Öffnen der Flasche der Inhalt gewöhnlich explodiert. Pappschachteln sind als Behälter am geeignetsten, doch sollten auch darin niemals grössere Mengen aufbewahrt werden.

2. Darstellung von Diselendihalogeniden

a) Diselendichlorid, Se_2Cl_2

Die Darstellung von Diselendichlorid nach Vorschriften von V. LENHER und C. H. KAO ¹⁶⁹⁾ erfolgt nach der Summengleichung

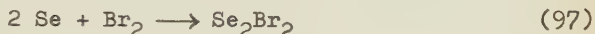


Dazu gibt man in einem Weithalskolben zu einer Lösung von 115 g frisch sublimiertem Selendioxyd in 500 ml konzentrierter, 36 bis 37 %iger HCl 235 g reines Selen. Dann wird aus einem Tropftrichter so lange konzentrierte Schwefelsäure zugetropft, bis die HCl-Entwicklung aufhört. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung kann man das als rote Schicht am Boden abgesetzte Diselendichlorid im Scheidetrichter abtrennen.

Zur Reinigung wird das Produkt entweder nochmals mit konzentrierter Schwefelsäure gewaschen oder in rauchender Schwefelsäure gelöst und mit HCl wieder abgeschieden. Reste von anhaf-

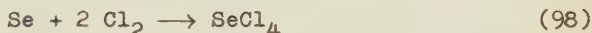
tender Schwefelsäure entfernt man durch Behandeln mit wasserfreiem Bariumchlorid und anschliessendes Filtrieren durch eine Glasfrittennutsche unter Feuchtigkeitsausschluss.

b) Diselendibromid, Se_2Br_2



In einem Rundkolben mit aufgesetztem Tropftrichter und Gasableitungsrohr, das mit einem P_4O_{10} -Trockenrohr verbunden ist, gibt man zu einer Suspension von 20 g reinem, pulverförmigem Selen in 50 ml trockenem Schwefelkohlenstoff langsam aus dem Tropftrichter 20 g reines Brom. Die Umsetzung ist bei gelegentlichem Umschütteln bald beendet. Es bildet sich eine rotbraune Lösung, aus der man den Schwefelkohlenstoff anschliessend möglichst rasch im Vakuum absaugt. Zurück bleibt reines, tiefrotes Diselendibromid.

3. Darstellung von Selentetrachlorid



Selentetrachlorid wird nach Vorschriften von V. LENHER¹⁵⁾ und H. C. BELL und C. S. GIBSON¹⁷⁰⁾ dargestellt.

In einem Rundkolben mit Gaszuführungs- und Gasableitungsrohr susperdiert man reines Selen in Tetrachlorkohlenstoff und leitet trockenes Chlor ein. Das Selen verschwindet bald unter Braunfärbung der Lösung (Bildung von Diselendichlorid), und es scheidet sich Selentetrachlorid nach einiger Zeit als weisslichgelbes Pulver aus. Man saugt rasch unter Feuchtigkeitsausschluss ab, wäscht mit etwas CCl_4 nach und trocknet im Vakuumexsikkator über Silicagel.

4. Reindarstellung der Amine

Die gasförmigen Amine Methylamin, Äthylamin und Dimethylamin, die in etwa 50 %igen wässerigen Lösungen im Handel sind, wurden mit festem Kaliumhydroxid erhitzt und das Amin überdestil-

liert. Zum Trocknen wurde das Amin jeweils durch ein langes, weites, mit KOH gefülltes Trockenrohr geleitet.

Auf die gleiche Weise wurde auch Ammoniak in der Regel getrocknet. Nur wenn extrem getrocknetes Ammoniak verwendet wurde, wurde es nach dem Trocknen durch KOH noch über metallischem Natrium kondensiert, und aus der blauen Lösung das Ammoniak durch leichtes Erwärmen wieder abdestilliert.

II. Analysenmethoden

1. Bestimmung von Selen

a) Qualitativer Selennachweis

Zum qualitativen Nachweis von Selen in einer Verbindung wurde die Substanz in Wasser gelöst und mit Salzsäure angesäuert. Bei wasserunlöslichen Verbindungen wurden diese durch Erhitzen mit Salpetersäure oxidiert und so in eine lösliche Form übergeführt. Durch Zusatz einiger Tropfen Hydrazoniumhydrat oder einer Spatelspitze Hydrazoniumsulfat zu der salzsauerer, wässerigen Lösung wurde das in einer höheren Oxidationsstufe vorliegende Selen zu elementarem Selen reduziert. Das Auftreten der roten Farbe zeigte die Anwesenheit von Selen. Dieser Nachweis ist sehr empfindlich.

Gelegentlich wurde Selen auch durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure nachgewiesen. Man erhitzt dabei eine Probe der Selenverbindung mit einigen ml konzentrierter Schwefelsäure. Das Auftreten der grünen Färbung von SeSO_3 zeigt die Anwesenheit von Selen. Dieser Nachweis wird durch die Anwesenheit organischer Verbindungen, die mit Schwefelsäure verkohlen, gestört.

b) Quantitative Selenbestimmung

Zur quantitativen Bestimmung wurden etwa 100 mg der selenhaltigen Substanz in der WURZSCHMITT-Bombe mit Natriumperoxid und Äthylenglykol aufgeschlossen. Das Aufschlussgut wurde in etwa 100 ml Wasser gelöst und zur Zerstörung des Peroxids erhitzt. Dann wurde mit etwa 50 ml konzentrierter Salzsäure angesäuert und durch vorsichtiges Zutropfen von 10 ml 80 %igem Hydrazoniumhydrat reduziert. Die sich schnell von ausfallendem Selen rot färbende Lösung wurde so lange auf dem Wasserbad erwärmt, bis sich alles Selen in der schwarzen Modifikation abgesetzt hatte. Nach dem Erkalten wurde die Lösung durch eine G 4-Glasfritte abgesaugt und mit Wasser und etwas Alkohol gewaschen.

Nach 30 Minuten Trocknen im Trockenschrank bei 110°C wurde das Selen ausgewogen.

c) Überprüfung der Analysenmethode

Zur Überprüfung der oben beschriebenen Analysenmethode für Selen wurde reines, schwarzes Selen (Reinheitsgrad: 99,95 %) wie beschrieben aufgeschlossen und die salzsauere Lösung mit Hydrazoniumhydrat reduziert.

Einwaage: 230,5 mg

Auswaage: 229,5 mg = 99,57 % Se

Die Analysenmethode ist damit im Rahmen der Fehlerquellen als gut zu bezeichnen.

2. Bestimmung von Stickstoff

Die Bestimmung von Stickstoff war in sämtlichen Verbindungen dadurch erleichtert, dass der Stickstoff stets als -3 wertiger Ammoniakstickstoff vorlag, und somit ein Aufschluss nie nötig war.

a) Qualitativer Ammoniaknachweis

Zum qualitativen Nachweis von Ammoniak oder Amin in einer Verbindung wurde die Substanz in einem Reagenzglas mit starker (40 %iger) Kalilauge erhitzt. Die freigesetzte Base wurde dann mit Indikatorpapier nachgewiesen.

b) Quantitative Stickstoffbestimmung

Zur quantitativen Stickstoffbestimmung wurde die Substanz in einer etwas modifizierten KJELDAHL-Apparatur mit 40 %iger Kalilauge erhitzt. Das überdestillierte Ammoniak wurde in n/10 HCl eingeleitet und die überschüssige Säure mit n/10 NaOH zurücktitriert.

3. Bestimmung von Halogen

Der qualitative Nachweis von Chlorid und Bromid erfolgte durch Zugabe von Silbernitratlösung zu der salpetersauren Lösung des zu prüfenden Stoffes.

Quantitativ wurde Halogenid durch Titration mit $n/10$ Silbernitrat gegen Kaliumchromat nach MOHR bestimmt.

III. Beschreibung der Versuche

1. Versuche mit Stickstoffselenid

a) Lösungsversuche

Versuch 1

Zweck:

Lösungsversuche von Stickstoffselenid in gebräuchlichen Lösungsmitteln

Durchführung:

Wenige Körnchen Stickstoffselenid (einige Milligramm) wurden in einem Reagenzglas mit etwa 5 ml Lösungsmittel überschichtet und die Löslichkeit der Verbindung bei Zimmertemperatur und in der Siedehitze untersucht. Dann wurde die mehrfache Menge Lösungsmittel zugegeben und wieder geprüft, ob eine Löslichkeit vorhanden war.

Als Lösungsmittel wurden verwendet: Methanol, Äthanol, Diäthyläther, Dioxan, Petroläther, Benzol, Toluol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Trichloräthan, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Eisessig, Pyridin, Piperidin, Tetrahydrofuran, Siloxan, Dimethyldichlorsilan, tert. Butylchlorid, Benzoylchlorid, Dimethylformamid, Frigen 11, flüssiges Ammoniak, flüssiges Schwefeldioxid und Campher.

In allen diesen Lösungsmitteln löste sich Stickstoffselenid auch bei längerem Stehen bei Zimmertemperatur nicht. Beim Erhitzen konnte ebenfalls keine Löslichkeit festgestellt werden. In einigen Fällen trat dagegen Zersetzung unter Abscheidung von Selen ein.

Ergebnis:

Stickstoffselenid ist in allen untersuchten Lösungsmitteln weder bei Zimmertemperatur noch in der Siedehitze löslich.

Versuch 2

Zweck:

Lösungsversuche von Stickstoffselenid

Durchführung:

Wenige Körnchen Stickstoffselenid wurden in einigen ml Lösungsmittel suspendiert und auf die Löslichkeit geprüft. In Selenoxychlorid löste sich Stickstoffselenid glatt, jedoch ist es unklar, ob nicht Zersetzung eintritt, weil die Zersetzungsprodukte ebenfalls gelöst würden. Bei einer Wiederholung des Lösversuches ereignete sich aber eine heftige Explosion, weshalb von diesem Lösungsmittel wieder Abstand genommen wurde.

In siedendem Dimethylsulfoxid wurde eine geringe Löslichkeit beobachtet, jedoch fiel aus der gelblichen Lösung schnell rotes Selen aus. Das Stickstoffselenid war also zersetzt worden.

Auch in heissem Phosphoroxychlorid schien eine gewisse Löslichkeit vorhanden, jedoch war schon qualitativ erkennbar, dass diese Löslichkeit für quantitative Umsetzungen zu gering ist. Beim Erhitzen färbten sich die ungelösten Teilchen von orange nach gelbgrün, dann trat Zersetzung unter Abscheidung von Selen ein.

Wasserfreie Ameisensäure löste ebenfalls ein wenig Stickstoffselenid. Beim Erhitzen trat jedoch sofort Zersetzung ein unter Abscheidung einer roten Wolke von Selen.

Ergebnis:

Selenoxychlorid, Dimethylsulfoxid, Phosphoroxychlorid und wasserfreie Ameisensäure kommen als Lösungsmittel für Stickstoffselenid nicht in Frage, da es durch sie zersetzt wird.

Versuch 3

Zweck:

Lösen von Stickstoffselenid in Dioxan

Durchführung:

In Dioxan ist Stickstoffselenid etwas löslich. Die Lösung ist schwach gelborange und auch in der Siedehitze beständig.

Aus 20 ml einer solchen heiss gesättigten Lösung wurde der ungelöste Rückstand abfiltriert. Das Filtrat wurde im Vakuum eingedampft und der Rückstand quantitativ untersucht. Es blieben nur unwägbare Spuren an Stickstoffselenid zurück.

Ergebnis:

In Dioxan gibt Stickstoffselenid eine auch in der Hitze bestän-

dige, gelborange Lösung. Allerdings sind es nur unwägbare Spuren, die gelöst werden.

b) Bestimmung des Molekulargewichtes

Versuch 4

Zweck:

Versuch der Bestimmung des Molekulargewichtes von Stickstoffselenid durch Bestimmung der Siedepunktserhöhung in Dioxan

Durchführung:

In einer Apparatur zur ebullioskopischen Bestimmung des Molekulargewichtes wurden in einem Vorversuch in 8,5 g Dioxan einige Körnchen Stickstoffselenid eingebracht. Die Menge Selenid war nicht wägbare und wurde nicht einmal vollständig gelöst. Es wurde daher auch keine Erhöhung des Siedepunktes gemessen.

Bei einer Überschlagsrechnung wurde für eine Verbindung N_4Se_4 eine Einwaage von 10 mg für eine Erhöhung des Siedepunktes um $1/100^\circ C$ berechnet.

Ergebnis:

Eine Molekulargewichtsbestimmung von Stickstoffselenid nach der ebullioskopischen Methode lässt sich in Dioxan nicht durchführen.

c) Umsetzung von Stickstoffselenid mit Ammoniak

Versuch 5

Zweck:

Nacharbeiten des Versuches von H. B. VAN VALKENBURGH und J. C. BAILAR

Durchführung:

Etwa 100 mg Stickstoffselenid wurden in einem 250 ml-Rundkolben in 200 ml trockenem Schwefelkohlenstoff suspendiert und in die Suspension Ammoniak eingeleitet.

Selbst nach zweistündigem Einleiten war das Stickstoffselenid noch unverändert. In der Lösung hatte sich lediglich ein weißer Niederschlag abgeschieden.

Bei einer Blindprobe wurde Ammoniak unter den gleichen Bedingungen in reinen Schwefelkohlenstoff eingeleitet. Es zeigte sich der gleiche Niederschlag, der hauptsächlich aus Ammoniumpolysulfid und Ammoniumrhodanid bestand. Aus der Lösung konnte ausserdem noch Schwefel isoliert werden.

Ergebnis:

Beim Einleiten von Ammoniak in eine Suspension von Stickstoffselenid in Schwefelkohlenstoff reagiert Stickstoffselenid nicht unter Bildung eines Öles, wie es von H. B. VAN VALKENBURGH und J. C. BAILLAR beschrieben wird. Es tritt lediglich eine Umsetzung zwischen Ammoniak und Schwefelkohlenstoff unter Bildung von Ammoniumpolysulfid, Ammoniumrhodanid und Schwefel ein.

d) Reduktion von Stickstoffselenid

α) Reduktion mit Zinn(II)-chlorid

Versuch 6

Zweck:

Reduktion von Stickstoffselenid in einer Suspension von Chloroform mit Zinn(II)-chlorid

Durchführung:

Etwa 100 mg Stickstoffselenid wurden in 100 ml Chloroform suspendiert und unter Rühren etwa 1,5 g festes Zinn(II)-chlorid zugegeben. Es trat keine Reaktion ein. Nach Zugabe von 5 ml Wasser löste sich das am Boden abgesetzte Stickstoffselenid auf, und die wässrige Schicht färbte sich tiefbraun. Viel Wasser bewirkte das Auftreten eines dicken, weissen Niederschlages, der auf Zusatz von Säure wieder in Lösung ging. Offenbar handelt es sich hierbei um ein Hydrolyseprodukt des Zinnchlorids.

An der Phasengrenzfläche hatte sich ein flockiger, brauner Niederschlag abgeschieden, der abfiltriert und mit Wasser gewaschen wurde. Beim Waschen mit 2 n HCl hellte sich der Niederschlag etwas auf. Er war jetzt rotbraun gefärbt. Unter dem Mikroskop bestand der Niederschlag aus zwei deutlich verschiedenen Bestandteilen.

Mit KCN-Lösung konnte der dunklere Bestandteil, elementares Selen, herausgelöst werden. Zurück blieb unverändertes, orange-farbenes, explosives Stickstoffselenid.

Ergebnis:

In Chloroform wird mit Zinn(II)-chlorid ein Teil des Stickstoffselenids zu elementarem Selen reduziert. Teilweise bleibt das Selenid auch unverändert.

Versuch 7

Zweck:

Reduktion von Stickstoffselenid in Dimethylsulfoxid mit Zinn(II)-chlorid

Durchführung:

500 mg Stickstoffselenid wurden in 100 ml Dimethylsulfoxid teilweise in der Siedehitze gelöst. Dabei schied sich bereits Selen aus, das zusammen mit dem nicht gelösten Anteil abfiltriert wurde. Zu dem gelben Filtrat wurde in der Hitze eine Lösung von 2g $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in etwa 10 ml Dimethylsulfoxid gegeben. Die Lösung hellte sich dabei etwas auf. Nach kurzem Aufkochen wurde die gelbe Lösung abgekühlt. Sie blieb vollkommen klar. Auf Zusatz von etwa 20 ml Wasser fiel ein voluminöser, gelber Niederschlag aus. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen, im Vakuumexsikkator getrocknet und auf Selen analysiert.

Selenbestimmung

Einwaage: 164,4 mg

Auswaage: 41,6 mg = 25,0 % Se.

Ein Reduktionsprodukt des Stickstoffselenids müsste einen wesentlich höheren Selengehalt aufweisen.

Die Substanz ist nicht explosiv. In konzentrierter Salzsäure löste sich der grösste Teil der Substanz auf. Zurück blieb rotes Selen, das sich in KCN-Lösung löste. Aus der salzsauerer Lösung konnten durch Einleiten von Schwefelwasserstoff die Sulfide von Sn(II) und Sn(IV) gefällt werden.

Ergebnis:

Bei der Reduktion von Stickstoffselenid in Dimethylsulfoxid mit Zinn(II)-chlorid geht die Reduktion bis zum elementaren Selen.

Versuch 8

Zweck:

Reduktion von Stickstoffselenid in Dioxan mit Zinn(II)-chlorid

Durchführung:

50 mg Stickstoffselenid wurden in 150 ml Dioxan teils gelöst, teils suspendiert und 200 mg Zinn(II)-chlorid zugegeben, das in Dioxan löslich ist. Die Suspension wurde bei Zimmertemperatur 6 Stunden stark gerührt. Eine sichtbare Veränderung, etwa ein Auflösen des Stickstoffselenids, war nicht zu erkennen. Die Suspension wurde mit Wasser und konzentrierter Salzsäure versetzt. Der sich dabei bildende rotbraune Niederschlag wurde abfiltriert. Er löste sich vollständig in KCN-Lösung. Im Filtrat konnten die Sulfide von Sn(II) und Sn(IV) gefällt werden.

Ergebnis:

Die Reduktion von Stickstoffselenid in Dioxan mit Zinn(II)-chlorid geht bis zum elementaren Selen.

B) Reduktion mit Natriumsulfit

Versuch 9

Zweck:

Reduktion von Stickstoffselenid in Dioxan mit Natriumsulfit

Durchführung:

Zu einer Suspension von 50 mg Stickstoffselenid in 100 ml Dioxan wurde eine wässrig-acetonische Lösung von Natriumsulfit gegeben und die Mischung erhitzt. Nach einiger Zeit fiel wenig rotes Selen aus, das sich in der Hitze schnell schwarz färbte. Der grösste Teil des Stickstoffselenids war unverändert geblieben.

Ergebnis:

Mit Natriumsulfit tritt eine sehr geringe Reduktion des Stickstoffselenids zu elementarem Selen ein. Der grösste Teil des Stickstoffselenids bleibt unverändert.

g) Reduktion mit Schwefelwasserstoff

Versuch 10

Zweck:

Reduktion des Stickstoffselenids in Äther mit Schwefelwasserstoff

Durchführung:

Etwa 50 mg Stickstoffselenid wurden in etwa 100 ml absolutem Äther suspendiert und in die Suspension Schwefelwasserstoff eingeleitet. Dabei färbte sich die Lösung durch suspendierte Teilchen orangerot. Nach einiger Zeit fiel ein voluminöser, bräunlicher Niederschlag aus, der abgetrennt wurde. In trockenem Zustand war der Niederschlag rot. Er war nicht explosiv. Die Verbindung enthielt keinen Stickstoff und löste sich leicht in KCN-Lösung. Ein Teil des eingesetzten Stickstoffselenids war unverändert geblieben.

Ergebnis:

Die Reduktion von Stickstoffselenid in ätherischer Suspension mit Schwefelwasserstoff führt in unvollständiger Reaktion bis zu elementarem Selen.

Versuch 11

Zweck:

Reduktion von Stickstoffselenid in Dioxan mit Schwefelwasserstoff

Durchführung:

1,2 g Stickstoffselenid wurden in 50 ml wasserfreiem Dioxan suspendiert und bei Zimmertemperatur 5 Stunden ein kräftiger H_2S -Strom eingeleitet. Der Kolben wurde über Nacht verschlossen unter H_2S -Druck stehen gelassen. Am nächsten Tag waren beim Aufwirbeln der Suspension noch unreduzierte, orange Stickstoffselenidteilchen sichtbar. Deshalb wurde noch einmal 3 Stunden Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das schliesslich resultierende Produkt wurde abzentrifugiert. Es war grauschwarz mit einigen gelben Einsprengungen. Es wurde bei $60^\circ C$ getrocknet und analysiert.

Selenbestimmung

Einwaage: 82,7 mg

Auswaage: 65,2 mg = 78,8 % Se

Sulfatbestimmung

Einwaage: 70,6 mg

Auswaage: 105,6 mg BaSO_4 = 14,5 mg S = 20,5 % S

Summe: Selen + Schwefel = 99,3 %

Das bei der Reaktion entstandene Produkt bestand damit aus elementarem Selen und elementarem Schwefel.

Analoge Reduktionsversuche in der Siedehitze und bei -50°C und auch mit flüssigem Schwefelwasserstoff ohne Lösungsmittel zeigten ähnliche Ergebnisse.

Ergebnis:

Die Reduktion von Stickstoffselenid in Dioxan mit Schwefelwasserstoff führt unter den verschiedensten Bedingungen bis zum elementaren Selen.

δ) Reduktion mit Natriumdithionit

Versuch 12

Zweck:

Reduktion von Stickstoffselenid in Dioxan mit Natriumdithionit

Durchführung:

Etwa 200 mg Stickstoffselenid wurden in 50 ml Dioxan suspendiert. Zu dieser Suspension wurde etwa 1 g Natriumdithionit gegeben und die Mischung am Rückfluss erhitzt. Nach etwa 3 Stunden wurden 5 ml Wasser zugefügt. Erst dadurch färbte sich das orange Stickstoffselenid dunkel und schliesslich schwarz. Nach dem Abfiltrieren des Niederschlags wurde dieser als ein Gemisch aus unverändertem Stickstoffselenid, elementarem Selen und elementarem Schwefel identifiziert.

Ergebnis:

Die Reduktion von Stickstoffselenid in Dioxan mit Natriumdithionit führt in einer nicht quantitativen Reaktion bis zu elementarem Selen.

e) Reduktion mit Lithiumalanat

Versuch 13

Zweck:

Reduktion von Stickstoffselenid in Äther mit Lithiumalanat

Durchführung:

Eine Suspension von etwa 200 mg Stickstoffselenid in 100 ml absolutem Äther wurde mit überschüssigem Lithiumalanat am Rückfluss erhitzt. Nach etwa einer Stunde hatte sich ein Teil des Stickstoffselenids dunkel gefärbt. Nach dem Abfiltrieren und Zerstören des überschüssigen Lithiumalanats erwies sich das Reaktionsprodukt als ein Gemisch aus unverändertem Stickstoffselenid und elementarem, schwarzem Selen.

Ergebnis:

Die Reaktion von Stickstoffselenid mit Lithiumalanat in Äther führt zu einer unvollständigen Reduktion des Stickstoffselenids zu elementarem Selen.

e) Chromatographie

Versuch 14

Zweck:

Versuch der chromatographischen Isolierung anderer Selenstickstoffverbindungen als Nebenprodukte der Stickstoffselenid-Synthese

Durchführung:

Durch Umsetzung von 3,1 g Selenigsäurediäthylester in 20 g Benzol mit Ammoniak wurde Stickstoffselenid dargestellt. Von dem rotbraunen Reaktionsprodukt wurde das Benzol bei schwachem Erwärmen im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wurde mit Wasser gewaschen und nach dem Filtrieren bei 60°C getrocknet. Das trockene Produkt wurde 2 Stunden mit 150 ml frisch destilliertem Schwefelkohlenstoff extrahiert.

Das gelb gefärbte Extrakt wurde dann durch eine Säule mit Aluminiumoxid (Al_2O_3 , neutral nach BROCKMANN) laufen gelassen. Im oberen Teil der Säule bildeten sich zwei Zonen aus. Die obere

Zone war etwa 3 cm hoch und gelb gefärbt, die untere, braune Zone war 2 cm hoch. Die Zonen wanderten auch beim Nachwaschen mit reinem Schwefelkohlenstoff nicht weiter.

Beim Nachwaschen mit Petroläther verschob sich die gelbe Zone stark verschmiert nach unten, die braune Zone blieb stehen. Die gelbe Zone liess sich aus der Säule auswaschen. Im Eluat konnte elementarer Schwefel nachgewiesen werden. Die braune Zone dunkelte über Nacht nach. Bei der Aufarbeitung wurde daraus elementares Selen isoliert.

Ein zweiter Trennversuch mit Aluminiumoxid, das durch zehnmütiges Stehen an der Luft etwas deaktiviert war, hatte das gleiche Ergebnis. Es hatten sich lediglich die Zonen weiter unten an der Säule gebildet; sie waren auch breiter und weniger scharf.

Ergebnis:

Bei der Chromatographie der Reaktionsprodukte der Stickstoffselenid-Synthese an Aluminiumoxid konnte keine neue Selenstickstoffverbindung gefunden werden.

2. Versuche mit elementarem Selen

Versuch 15

Zweck:

Untersuchung der Löslichkeit und evt. der Reaktion von elementarem, rotem und schwarzem Selen in Aminen

Durchführung:

Jeweils ungefähr 50 mg rotes und schwarzes Selen wurden in einem Reagenzglas mit etwa 5 ml Amin überschichtet, oder es wurde das Amin bei -20°C aufkondensiert. Die Suspensionen wurden nach kräftigem Schütteln abfiltriert und im Filtrat die Anwesenheit von Selen geprüft.

In Methylamin ist rotes Selen mit dunkelroter Farbe relativ gut löslich. Nach dem Abdampfen des Amins konnte das Selen unverändert wieder zurückerhalten werden. Schwarzes Selen löst sich in flüssigem Methylamin viel weniger gut. Es bildete sich nur eine leicht gelbe Lösung aus, in der etwas rotes Selen gelöst war.

In flüssigem Äthylamin wird rotes Selen augenblicklich schwarz. Eine geringe Löslichkeit des schwarzen Selens konnte festgestellt werden.

Vollkommen unlöslich ist rotes und schwarzes Selen in Dimethylamin, Diäthylamin, Triäthylamin auch beim Erwärmen. Auch in Anilin, Pyridin und Piperidin konnte weder bei Zimmertemperatur, noch beim Erwärmen eine Löslichkeit der beiden Selenmodifikationen festgestellt werden.

Ergebnis:

Rotes und schwarzes Selen ist in den meisten Aminen unlöslich oder nahezu unlöslich. Eine Reaktion konnte in keinem Fall festgestellt werden.

3. Versuche mit Selenhalogeniden

a) Versuche mit Diselendihalogeniden

Versuch 16

Zweck:

Umsetzung von Diselendichlorid in Schwefelkohlenstoff mit Ammoniak nach H. B. VAN VALKENBURGH und J. C. BAILLAR

Durchführung:

3 g Se_2Cl_2 wurden in 300 ml trockenem Schwefelkohlenstoff gelöst und in die rote Lösung unter Eiskühlung 3 Stunden trockenes Ammoniak eingeleitet. Während des Einleitens schied sich ein dunkler Niederschlag aus. Die Lösung, die zuerst tiefrot war, schlug dabei nach grünlich-braun um.

Das Reaktionsgefäß blieb über Nacht verschlossen stehen, dann wurde der Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Nach dem Waschen mit Wasser war er fast rein schwarz. Der Niederschlag wurde nach erneutem Trocknen bei 110°C analysiert.

Selenbestimmung

Einwaage: 124,7 mg

Auswaage: 122,1 mg Se = 97,9 % Se

Das gelbe CS_2 -Filtrat enthielt geringe Mengen an elementarem Schwefel. In der wässrigen Lösung wurde unter anderem Ammonium-

polysulfid isoliert. Daneben wurden auch Chlorid und Rhodanid nachgewiesen.

Ein weiterer Versuch mit einer noch verdünnteren Lösung (1 g Se_2Cl_2 in 300 ml CS_2) unter Kühlung mit Eis-Kochsalz auf -12°C zeigte den gleichen Verlauf und das gleiche Ergebnis. Auch bei einem Versuch in absolutem Äther konnte nur eine Zersetzung unter Abscheidung von Selen festgestellt werden.

Ergebnis:

Eine Lösung von Diselendichlorid in Schwefelkohlenstoff oder Äther erleidet beim Einleiten von Ammoniak unter den verschiedensten Bedingungen Zersetzung unter Abscheidung von Selen. Die Ergebnisse von H. B. VAN VALKENBURGH und J. C. BAILLAR konnten nicht bestätigt werden.

α) Umsetzungen von Diselendihalogeniden mit primären Aminen

Versuch 17

Zweck:

Umsetzung von Diselendichlorid mit Äthylamin in Äther

Durchführung:

Etwa 50 ml absoluter Äther wurden durch Einleiten von Äthylamin mit der Base gesättigt. Zu dieser Lösung wurde unter Rühren und Kühlung mit Eis-Kochsalz eine Lösung von 1,5 g Se_2Cl_2 in 40 ml absolutem Äther zugetropft. Es trat anfangs ein gelber, später ein orangefarbener Niederschlag auf. Bei weiterer Zugabe setzte sich am Boden rotes Selen ab. Das Reaktionsprodukt wurde abgesaugt. Der Rückstand war hellgelb gefärbt. Er enthielt qualitativ grosse Mengen an Chlorid und Selen und bestand wohl aus dem Hydrochlorid des Amins und elementarem Selen.

Beim Abziehen des Lösungsmittels aus dem gelben Filtrat blieb eine gelbe, schmierige Substanz zurück. Sie enthielt nur Spuren von Chlorid. Selen und Amin konnten deutlich nachgewiesen werden. Beim Stehen bei Zimmertemperatur zersetzte sich die ätherische Lösung langsam unter Abscheidung von rotem Selen. Die gelbe, schmierige Substanz färbte sich sehr schnell unter Abscheidung von Selen rot.

Ergebnis:

Die Umsetzung von Diselendichlorid mit Äthylamin in Äther führt unter Abscheidung von Äthylammoniumchlorid und Selen zu einer schmierigen, gelben Substanz, die sich schnell unter Abscheidung von rotem Selen zersetzt. In der Substanz konnten qualitativ Selen und Amin nachgewiesen werden. Chlorid war nur in Spuren vorhanden.

Versuch 18

Zweck:

Umsetzung von Diselendichlorid und Methylamin in Äther

Durchführung:

In einer Lösung von 1 g Se_2Cl_2 in 50 ml absolutem Äther bildete sich beim Einleiten von Methylamin unter Rühren und Kühlung anfangs ein rosaroter Niederschlag. Dann schied sich rotes Selen ab. Nach dem Abfiltrieren konnte in dem Niederschlag viel Chlorid nachgewiesen werden.

Beim Abziehen des Äthers von dem gelben Filtrat färbte sich die Lösung laufend dunkler. Schliesslich blieb nur rotes Selen zurück.

Ergebnis:

Die Umsetzung von Diselendichlorid mit Methylamin führt unter Abscheidung von Methylammoniumchlorid und Selen zu einer äusserst instabilen Verbindung, die sich bereits in ätherischer Lösung schnell zersetzt.

Versuch 19

Zweck:

Umsetzung von Diselendibromid mit Anilin in Äther

Durchführung:

Zu einer Lösung von 20 mMol (= 1,76 ml) Anilin in 20 ml absolutem Äther wurde bei -30°C unter Rühren eine Lösung von 5 mMol Se_2Br_2 (= 1,59 g = 0,55 ml) in 40 ml absolutem Äther langsam zugetropft. Es bildete sich ein orangefarbener Niederschlag, der innerhalb kurzer Zeit rotbraun wurde. Nach beendigter Zugabe wurde das Gemisch auf Zimmertemperatur erwärmt und der

Niederschlag abfiltriert. Dieser wurde mit Wasser geschüttelt, dabei löste sich ein grosser Teil auf. Die Lösung hatte sich dabei intensiv blau gefärbt. In der Lösung konnte viel Halogenid nachgewiesen werden. Der in Wasser unlösliche Bestandteil löste sich glatt in KCN-Lösung. Es war wohl elementares Selen.

Das gelbe ätherische Filtrat, das anfangs klar war, färbte sich langsam grün und wurde schliesslich immer dunkler, bis es fast schwarz mit einem blauen Schimmer war. Beim Abdampfen des Äthers im Vakuum fiel ein sehr dunkler Körper aus, an dem wohl noch Anilin anhaftete. Gleichzeitig bildete sich auch durch Zersetzung rotes Selen.

Mit Wasser oder Alkohol extrahiert, gab dieser Körper eine intensiv blau-violette Lösung. Gegen Säuren war diese blaue Lösung stabil, mit Laugen wurde die Färbung zerstört.

Auch bei der Umsetzung von 5 mmol Se_2Br_2 mit 100 mmol Anilin, also mit einem vierfachen Anilinüberschuss, wurden ähnliche Ergebnisse erhalten.

Ergebnis:

Bei der Umsetzung von Diselendibromid mit Anilin kommt es unter Abscheidung von Aniliniumbromid und Selen zur Bildung eines zersetzlichen, dunkel gefärbten Körpers. Dieser Körper (oder eine gleichzeitig entstandene andere Verbindung) bildet einen intensiv blauvioletten, wasserlöslichen Farbstoff.

B) Umsetzungen von Diselendihalogeniden mit sekundären Aminen

Versuch 20

Zweck:

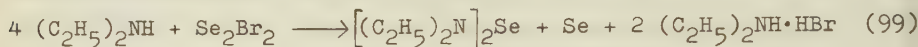
Umsetzung von Diselendibromid mit Diäthylamin in Äther

Durchführung:

20 mmol Diäthylamin (= 1,46 g = 2,08 ml) wurden in 20 ml absolutem Äther gelöst und auf -60°C abgekühlt. 5 mmol Se_2Br_2 (= 1,59 g = 0,55 ml) wurden in 40 ml absolutem Äther gelöst und ebenfalls auf -60°C abgekühlt. Dann wurde unter Rühren und Kühlung die Aminlösung in die Bromidlösung eingetropft. Der sich anfangs ausscheidende gelbe Niederschlag färbte sich langsam orange, dann braun.

Der Niederschlag wurde abfiltriert, gut mit Äther gewaschen und getrocknet. Dann wurde der Niederschlag in Wasser aufgenommen und erhitzt. Der grösste Teil des Niederschlages ging dabei in Lösung. Zurück blieb rotes Selen, das sich langsam schwarz färbte.

Es wurden insgesamt 182,4 mg = 46,2 % der nach der Gleichung



theoretisch zu erwartenden 395 mg Selen abgeschieden.

Aus einem aliquoten Teil der Lösung wurde der Bromidgehalt der Lösung bestimmt (50 ml von 300 ml).

Verbrauch: 15,65 ml n/10 $AgNO_3$ = 125,1 mg Br

Gesamtgehalt: 750,8 mg Br = 94,1 % Br

Theoretische Bromidmenge: 798,1 mg.

Ein kleiner Teil des Se_2Br_2 hatte sich bereits beim Lösen in Äther unter Selenabscheidung zersetzt. Deshalb darf das Titrationsergebnis als quantitativ angesehen werden.

Von einem Teil des ätherischen, gelben Filtrats wurde im Vakuum der Äther abgezogen. Zurück blieb eine ölige, gelbe Substanz von widerlichem Geruch, die sich bei Zimmertemperatur zersetzte. Als Zersetzungsprodukt wurde rotes Selen erhalten. Qualitativ konnte in der Substanz auch Amin nachgewiesen werden. Halogen war nicht mehr enthalten. Quantitative Analysen lieferten unrepräsentierbare Werte.

Aus dem gelben, ätherischen Filtrat hatte sich beim Stehen im verschlossenen Kolben nach etwa 2 Wochen schwarzbraune, glänzende, violett schimmernde Nadelchen abgeschieden. Die Kristalle wurden abfiltriert, im Vakuumexsikkator getrocknet und analysiert.

Selenbestimmung

Einwaage: 66,4 mg

Auswaage: 66,3 mg = 99,85 % Se

Die Kristallnadeln waren sehr reines Selen.

Ergebnis:

Bei der Umsetzung von Diselendibromid mit Diäthylamin scheidet sich ein Niederschlag ab, der das gesamte eingesetzte Halogen

enthält. Das abgeschiedene Selen entspricht nicht der theoretisch erwarteten Menge. Im ätherischen Filtrat wurde eine ölige, selen- und aminhaltige Substanz nachgewiesen, die sich schnell zersetzte. Bei längerem Lagern fiel aus der Lösung sehr reines, kristallines Selen aus.

Versuch 21

Zweck:

Umsetzung von Diselendichlorid mit Dimethylamin in Tetrachlorkohlenstoff

Durchführung:

In eine gesättigte Lösung von Dimethylamin in 50 ml Tetrachlorkohlenstoff wurde eine Lösung von 0,5 ml Se_2Cl_2 in 50 ml CCl_4 unter Eis-Kochsalz-Kühlung und Rühren eingetropft. Es bildete sich anfangs eine rötliche Trübung, dann färbte sich die gesamte Lösung durch ausgeschiedenes Selen rot. Die Lösung wurde 30 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt, dann wurde der chlorid- und selenhaltige Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat war gelb gefärbt und halogenfrei. Beim Einengen im Vakuum unter leichtem Erwärmen zersetzte sich die Lösung schnell unter Abscheidung von Selen. Qualitativ konnte in der Lösung auch Amin nachgewiesen werden.

Ergebnis:

Bei der Umsetzung von Diselendichlorid mit Dimethylamin bildet sich unter Abscheidung eines chlorid- und selenhaltigen Niederschlages eine gelbe Lösung. Diese enthält qualitativ Selen und Amin, zersetzt sich aber beim Einengen.

Versuch 22

Zweck:

Umsetzung von Diselendichlorid mit Piperidin in Tetrachlorkohlenstoff

Durchführung:

Eine Lösung von 0,5 ml Se_2Cl_2 in 50 ml CCl_4 wurde unter Rühren zu einer Lösung von 5 ml Piperidin in 20 ml CCl_4 bei Zimmertemperatur getropft. Es bildete sich sofort ein voluminöser, weis-

ser Niederschlag, der auch einige rote Spuren enthielt. Die Mischung wurde noch einige Zeit auf dem Wasserbad zur Vervollständigung der Reaktion erwärmt, dann wurde der Niederschlag abfiltriert und getrocknet. Er war rein weiss und enthielt qualitativ kein Selen.

Chloridbestimmung

Einwaage: 124,6 mg

Titriert: 9,79 ml $n/10$ AgNO_3 = 34,7 mg Cl = 27,9 % Cl

Theoretischer Wert für $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}\cdot\text{HCl}$: 29,2 % Cl.

Der weisse Niederschlag ist also reines Piperidiniumchlorid.

Von einem Teil des gelb gefärbten CCl_4 -Filtrats wurde das Lösungsmittel abdestilliert. Dabei hinterblieb sehr wenig eines braunen Öles, das teilweise zu verschmierten, gelbbraunen Kristallen erstarrte. Beim Aufnehmen des Rückstandes in Äthanol zersetzte sich die Lösung unter Abscheidung von Selen. Qualitativ konnte in dem Rückstand auch Amin nachgewiesen werden. Der Rückstand war chloridfrei.

Über Nacht hatte sich aus dem gelben CCl_4 -Filtrat wiederum ein weisser Niederschlag abgeschieden. Ausserdem wurden noch Spuren von schwarzem Selen beobachtet. In diesem Niederschlag konnte qualitativ viel Chlorid nachgewiesen werden. Selen enthielt sie Substanz nicht.

Bei der qualitativen Prüfung der CCl_4 -Lösung konnten nur Spuren Halogen nachgewiesen werden. Trotzdem fiel bei weiterem Stehen der Lösung wiederum eine beträchtliche Menge eines weissen Niederschlages aus, in dem qualitativ viel Chlorid, aber kein Selen nachzuweisen war.

Ergebnis:

Bei der Umsetzung von Diselendichlorid mit Piperidin in Tetrachlorkohlenstoff bildet sich ein Niederschlag von Piperidiniumchlorid. Aus dem Filtrat lässt sich ein braunes, Selen und Amin enthaltendes Öl isolieren, das teilweise zu Kristallen erstarrt, aber leicht Zersetzung erleidet.

Aus dem Filtrat fallen weitere halogenhaltige Niederschläge aus, obwohl qualitativ nur mehr Spuren an Chlorid nachgewiesen werden können. Es wird daraus auf eine Reaktion zwischen Piperidin und CCl_4 geschlossen.

Versuch 23

Zweck:

Umsetzung von Piperidin mit Tetrachlorkohlenstoff

Durchführung:

50 ml Tetrachlorkohlenstoff wurden mit 10 ml Piperidin einige Stunden am Rückfluss erhitzt. Nach dem Erkalten schieden sich aus der klaren Lösung allmählich farblose, glänzende, verfilzte Nadelchen aus. In dem Niederschlag wurde qualitativ viel Chlorid nachgewiesen.

Ergebnis:

Piperidin reagiert mit Tetrachlorkohlenstoff unter Bildung eines chloridhaltigen, kristallinen Niederschlages.

Versuch 24

Zweck:

Umsetzung von Diselendichlorid mit Piperidin in Äther

Durchführung:

Zu einer Lösung von 10 ml Piperidin in 40 ml absolutem Äther wurde unter Rühren eine Lösung von 0,5 ml Se_2Cl_2 in 40 ml absolutem Äther zugetropft. Unter beträchtlicher Erwärmung der Reaktionslösung bildete sich sofort ein dicker, weisser Niederschlag. Gleichzeitig wurde auch wenig eines gelblich-rötlichen Produktes gebildet, das sich aber wieder löste. Der Niederschlag war nach dem Abfiltrieren rein weiss. Er wurde getrocknet und analysiert.

Selenbestimmung

Einwaage: 102,5 mg

Auswaage: 9,5 mg = 9,27 % Se

Chloridbestimmung

Einwaage: 186,3 mg

Titriert: 14,08 ml $n/10 \text{ AgNO}_3$ = 49,9 mg Cl = 26,8 % Cl

Zieht man in Betracht, dass der Niederschlag auch elementares Selen enthielt, so wird der gegenüber dem theoretischen Wert für $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}\cdot\text{HCl}$ (Cl = 29,16 %) zu niedrige Chloridwert verständlich. Umgerechnet auf ein reines, selenfreies Produkt ergäbe es einen Wert von 28,9 % Cl.

Aus dem anfangs trüben, ätherischen Filtrat kristallisierte beim Stehen eine farblose Verbindung aus. Die Verbindung war wasserlöslich. Qualitativ konnten Selen und Amin nachgewiesen werden. Chlorid war nicht nachzuweisen.

Die Verbindung war nicht beständig. Bereits bei leichtem Berühren zerflossen die Kristalle. Sie schmolzen unscharf zwischen 40 und 50°C.

Selenbestimmung

Einwaage: 42,1 mg

Auswaage: 12,1 mg = 28,7 % Se

Stickstoffbestimmung

Einwaage: 84,9 mg

Vorgelegt: 20,00 ml n/10 HCl

Zurücktitriert: 14,18 ml n/10 NaOH

Verbrauch: 5,82 ml n/10 HCl = 8,15 mg N = 9,60 % N

Atomverhältnis

Selen : Stickstoff = 1 : 1,88

Theoretische Werte für $C_5H_{10}N-Se-NC_5H_{10}$:

31,94 % Se und 11,33 % N.

Andere Analysen aus anderen Ansätzen gaben zum Teil noch erheblich schlechtere Werte. Allerdings konnte das Produkt wegen seiner Zersetzlichkeit nicht gut getrocknet werden. So enthielt es wohl stets noch Äther. Auch das Einwiegen bereitete wegen der Zersetzlichkeit grosse Schwierigkeiten. Schliesslich konnten wegen der stets nur sehr geringen Ausbeuten immer nur kleine (für die Stickstoffbestimmung nach KJELDAHL vielleicht zu kleine) Einwaagen gemacht werden, wodurch die Analysenfehler stark in Erscheinung traten.

Ergebnis:

Bei der Umsetzung von Diselendichlorid mit Piperidin in Äther fällt ein Niederschlag von Piperidiniumchlorid zusammen mit etwas elementarem Selen aus. Aus dem ätherischen Filtrat kristallisiert eine farblose, leicht zersetzliche Verbindung aus, die wahrscheinlich Selendipiperidid darstellt.

b) Versuche mit Selentetrahalogeniden

α) Umsetzungen mit Ammoniak

Versuch 25

Zweck:

Umsetzung von Selentetrachlorid in Tetrachlorkohlenstoff mit Ammoniak

Durchführung:

In eine Suspension von etwa 2 g SeCl_4 in 50 ml CCl_4 wurde trockenes Ammoniak eingeleitet. Es schied sich bald ein roter Niederschlag ab, und auch die Lösung war rot gefärbt. Unterbrach man hier das Einleiten, dekantierte den aufgewirbelten, roten Niederschlag von nicht umgesetztem Selentetrachlorid ab und zog davon das Lösungsmittel im Vakuum ab, so entfärbte sich der Niederschlag bei Luftzutritt augenblicklich. Das momentan farblose Produkt färbte sich dann unter Abscheidung von Selen rot. Qualitativ konnte in dem Zersetzungsprodukt Ammoniak nachgewiesen werden. Ausserdem war auch noch Chlorid enthalten.

Bei weiterem Einleiten von Ammoniak in die rote Lösung färbte sich der Niederschlag grün; die Lösung wurde farblos. Auch in diesem Niederschlag konnten qualitativ Selen, Ammoniak und Chlorid nachgewiesen werden.

Leitete man in diese Lösung mit jetzt grünem Niederschlag noch weiter Ammoniak ein, so fiel rotes Selen aus.

Ergebnis:

Beim Einleiten von Ammoniak in eine Suspension von Selentetrachlorid in Tetrachlorkohlenstoff bildet sich erst ein roter Niederschlag, der bei weiterem Einleiten grün wird. Schliesslich fällt bei noch weiterem Einleiten rotes Selen aus. Qualitativ kann in diesen äusserst unbeständigen Produkten Selen, Ammoniak und Chlorid nachgewiesen werden.

Versuch 26

Zweck:

Umsetzung von Selentetrachlorid in Dioxan mit Ammoniak

Durchführung:

In eine Lösung von etwa 1 g Selentetrachlorid in 100 ml Dioxan (Konzentration der Lösung etwa 0,05 molar) wurde trockenes Ammoniak eingeleitet. Es schied sich schnell ein voluminöser, weisser Niederschlag ab, der unter Luftausschluss abgesaugt und im Ölpumpenvakuum getrocknet wurde.

An der Luft war die weisse Substanz sehr unbeständig. Sie färbte sich schnell gelb und dann unter Selenabscheidung rot. Dabei konnte auch die Bildung von etwas Stickstoffselenid festgestellt werden. Mit Wasser trat diese Zersetzung augenblicklich ein. Qualitativ konnten in dem weissen Produkt Selen, Ammoniak und Chlorid nachgewiesen werden. Quantitative Analysen brachten sehr unterschiedliche Werte.

Selenbestimmung

Einwaage: 149,7 mg

Auswaage: 40,6 mg = 26,9 % Se

Stickstoffbestimmung

Einwaage: 317,1 mg

Vorgelegt: 60,00 ml n/10 HCl

Zurücktitriert: 18,71 ml n/10 NaOH

Verbrauch: 41,29 ml n/10 HCl = 57,8 mg N = 18,2 % N

Chloridbestimmung

Einwaage: 84,6 mg

Titriert: 11,72 ml n/10 AgNO_3 = 41,6 mg Cl = 49,1 % Cl

Atomverhältnis

Selen : Stickstoff : Chlor = 1 : 3,81 : 4,06.

Berechnete Werte für $\text{SeCl}_2(\text{NH}_2)_2 + 2 \text{NH}_4\text{Cl}$:

Se: 27,33 %; N: 19,39 %; Cl: 49,09 %.

Andere Analysen von anderen Ansätzen brachten zum Teil erhebliche Abweichungen von den oben gefundenen Werten.

Das weisse Produkt ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich. In vielen Lösungsmitteln trat Zersetzung ein unter Abscheidung von rotem Selen. Beim Extrahieren mit flüssigem Ammoniak bei -50°C löste sich zwar das Ammoniumchlorid teilweise, jedoch trat auch eine Reaktion der Selenverbindung mit dem Ammoniak unter Bildung von Stickstoffselenid und Selen ein.

Leitet man in die Lösung in Dioxan weiter Ammoniak ein, nachdem der weisse Niederschlag ausgefallen ist, so färbt sich der Niederschlag langsam dunkler. Er nimmt zuerst eine mehr grünliche Färbung an, dann wird die Farbe immer mehr rot. Zuletzt scheidet sich rotbraunes, elementares Selen aus. Ausserdem lässt sich orangerotes Stickstoffselenid isolieren.

Ergebnis:

Beim Einleiten von Ammoniak in eine sehr verdünnte Lösung von Selentetrachlorid in Dioxan scheidet sich ein weisses Produkt aus. Dieses Produkt ist sehr wahrscheinlich ein Gemisch aus $\text{SeCl}_2(\text{NH}_2)_2$ und Ammoniumchlorid. Das Gemisch lässt sich nicht trennen. Bei weiterem Einleiten von Ammoniak bildet sich schliesslich elementares Selen und Stickstoffselenid.

Mit grosser Wahrscheinlichkeit wurde bei dieser Reaktion ein erstes Zwischenprodukt der Stickstoffselenid-Synthese aus Selentetrachlorid und Ammoniak isoliert.

B) Umsetzungen mit Aminen

Versuch 27

Zweck:

Umsetzung von Selentetrachlorid mit Methylamin

Durchführung:

In eine Lösung von 1 g SeCl_4 in 50 ml Dioxan wurde trockenes Methylamin eingeleitet. Es bildete sich schnell eine weisse Trübung, dann fiel ein voluminöser, weisser Niederschlag aus, der sich bei weiterem Einleiten bald gelb und dann rot färbte. Der Niederschlag war nach dem Abfiltrieren hellrot gefärbt und enthielt qualitativ viel Chlorid. Er bestand wohl in der Hauptsache aus Methylammoniumchlorid und etwas freiem Selen.

Das anfangs farblose Filtrat färbte sich beim Einengen im Vakuum unter leichtem Erwärmen schnell gelb und dann immer dunkler. Schliesslich blieb ein rotbraunes Öl zurück, das sich bei Luftzutritt unter Abscheidung von rotem Selen zersetzte. Qualitativ konnte in dem wohl noch Lösungsmittel enthaltenden Öl Selen und Amin nachgewiesen werden. Die Reaktion auf Chlorid war nur schwach positiv.

Ergebnis:

Bei der Umsetzung von Selentetrachlorid mit Methylamin in Dioxan fällt ein Niederschlag aus, der in der Hauptsache aus dem Hydrochlorid des Amins neben freiem Selen besteht. Aus dem Filtrat lässt sich ein zersetzliches, rotbraunes Öl isolieren, in dem qualitativ Selen und Amin, sowie Spuren Chlorid nachzuweisen waren.

Versuch 28

Zweck:

Umsetzung von Selentetrachlorid mit Äthylamin

Durchführung:

In eine Lösung von etwa 1 g Selentetrachlorid in etwa 50 ml Dioxan wurde trockenes Äthylamin eingeleitet. Es bildete sich ein weisser Niederschlag, der sich schnell rot färbte. Der Niederschlag enthielt qualitativ viel Chlorid. Aus dem Filtrat konnte beim Einengen ein rotbraunes Öl gewonnen werden, das sich schnell unter Selenabscheidung zersetzte. Das Produkt war chloridfrei; Amin konnte qualitativ nachgewiesen werden.

Ergebnis:

Bei der Umsetzung von Selentetrachlorid mit Äthylamin bildet sich ein zuerst weisser, dann rötlicher Niederschlag von Äthylammoniumchlorid und elementarem, rotem Selen. Aus dem Filtrat kann ein zersetzliches, rotbraunes, selen- und aminhaltiges Öl erhalten werden,

Versuch 29

Zweck:

Umsetzung von Selentetrachlorid mit Dimethylamin

Durchführung:

In eine Suspension von etwa 1 g Selentetrachlorid in 50 ml Tetrachlorkohlenstoff wurde trockenes Dimethylamin eingeleitet. Es bildete sich anfangs eine weisse Trübung, dann schied sich ein weisser Niederschlag ab, der zuerst kristallin, später voluminös erschien. Nach kurzer Zeit hatte sich der Niederschlag rot gefärbt. Er war leichter als das Lösungsmittel und schwamm an

der Oberfläche. Qualitativ konnte darin viel Chlorid nachgewiesen werden.

Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum blieb eine schmierige, rötliche Substanz zurück, die qualitativ viel Selen enthielt. Die Reaktion auf Amin war nur schwach positiv.

Ergebnis:

Bei der Umsetzung von Selentetrachlorid mit Dimethylamin kann nach Abtrennung des chloridhaltigen Niederschlages im Filtrat eine schmierige, rötliche Substanz erhalten werden, die Selen und Amin enthält.

Versuch 30

Zweck:

Umsetzung von Selentetrachlorid mit Piperidin

Durchführung:

Zu einer Lösung von 1,5 g Selentetrachlorid in 100 ml Dioxan wurde eine Lösung von überschüssigem Piperidin in Dioxan getropft. Es bildete sich sofort ein dicker, weisser Niederschlag, der auch eine gelbe Substanz enthielt. Der Niederschlag war nach dem Abfiltrieren rein weiss. Er enthielt qualitativ viel Chlorid und Spuren von Selen.

Nach dem Abdampfen des Filtrats hinterblieben rotbraune, schmierige Kristalle, die sich bei gelindem Erwärmen schnell unter Abscheidung von rotem Selen zersetzten. Nach dem Aufkochen des Zersetzungsprodukts mit Wasser konnten qualitativ Selen, Amin und etwas Chlorid nachgewiesen werden. Der Nachweis von Amin ist dabei jedoch nicht sicher, da möglicherweise noch überschüssiges Piperidin vorhanden war.

Ergebnis:

Bei der Umsetzung von Selentetrachlorid mit überschüssigem Piperidin erhält man nach Abtrennung des weissen Salzniederschlages im Filtrat schmierige, rotbraune Kristalle, die Selen und (wahrscheinlich) Piperidin enthalten.

Versuch 31

Zweck:

Umsetzung von Selentetrachlorid mit Anilin

Durchführung:

Zu einer Lösung von 60 mMol (= 5,6 g) Anilin in 20 ml Dioxan wurde eine Lösung von 10 mMol (= 2,2 g) Selentetrachlorid in 40 ml Dioxan zugetropft. Unter Erwärmen der Lösung bildete sich sofort ein schwarzer Niederschlag. Das Filtrat war nach dem Absaugen des chloridhaltigen Niederschlages ebenfalls fast schwarz gefärbt. Von einem Teil des Filtrats wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Es hinterblieb als Rückstand eine schwarze, schmierige Substanz, in der zwar Selen und Spuren Chlorid, aber kein Amin nachzuweisen waren.

Aus dem anderen Teil des Filtrats fiel beim Stehen nach einiger Zeit ein ebensolcher schwarzer Niederschlag aus, der auch nur Selen, aber kein Amin enthielt. Mit Wasser gaben beide Substanzen intensiv blaue Lösungen.

Ergebnis:

Bei der Umsetzung von Selentetrachlorid mit Anilin bildet sich neben Aniliniumsalz ein intensiv gefärbtes Produkt, das nur Selen, aber kein Amin enthält. Möglicherweise handelt es sich dabei um den selenhaltigen, blauen Farbstoff, den schon A. BARONI beschrieben hat.

Versuch 32

Zweck:

Umsetzung von Selentetrachlorid mit Natriumamid

Durchführung:

Bei der Umsetzung einer ätherischen Lösung von Selentetrachlorid mit überschüssigem Natriumamid entwickelte sich ein Gas, das Indikatorpapier rötete. Nach dem Abziehen des Äthers im Vakuum färbte sich der erst gelbe Rückstand schnell unter Selenabscheidung rot. Beim Aufnehmen in Wasser löste sich der äußerst unangenehm riechende Rückstand unter Zischen, was auf überschüssiges Natriumamid zurückzuführen ist. In der wässrigen Lösung konnten qualitativ viel Chlorid, Ammoniak und wenig Selen nachgewiesen werden.

Ergebnis:

Selentetrachlorid setzt sich mit Natriumamid unter Gasentwicklung um. Es bildet sich ein zersetzlicher Rückstand, der Selen, Ammoniak und Chlorid enthält.

4. Versuche mit Selenigsäurehalogeniden

a) Versuche mit Selenoxychlorid

α) Umsetzungen mit Ammoniak

Versuch 33

Zweck:

Umsetzung einer ätherischen Lösung von Selenoxychlorid mit flüssigem Ammoniak (Nacharbeiten von W. STRECKER und L. CLAUS)

Durchführung:

In 20 ml absolutem Äther wurden 1,5 ml SeOCl_2 gelöst und die klare Lösung auf -78°C abgekühlt. Zu dieser Lösung wurde überschüssiges, in einem Kondensor verflüssigtes Ammoniak zugetropft. Es bildete sich schnell ein dicker, weisser Niederschlag, der etwas mit einem grünlichen und rötlichen Produkt vermischt war. Nach Beendigung der Ammoniakzugabe wurde das Reaktionsgemisch auf Zimmertemperatur erwärmt und das überschüssige Ammoniak abgedampft. Der Äther wurde im Vakuum entfernt. Nach dem Trocknen im Ölpumpenvakuum hinterblieb als Rückstand ein trockenes, rein weisses Pulver, das sich an der Luft schnell gelb und dann rot färbte. Unter trockenem Stickstoff war die Substanz relativ beständig. Mit Wasser trat augenblicklich Zersetzung ein. Als

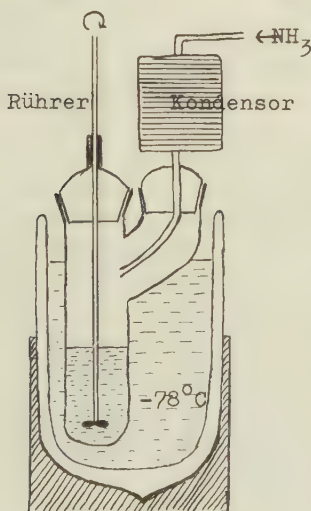


Abb. 2

Zersetzungsprodukte wurden rotes Selen und wenig Stickstoffselenid gefunden. Die wässrige Lösung reagierte alkalisch. An der Luft gibt die Substanz selbst nach mehrstündigem Behandeln am Ölpumpenvakuum Ammoniak ab, das mit Indikatorpapier nachgewiesen werden kann. Es muss diese Erscheinung auf Hydrolyse zurückzuführen sein, denn im Vakuum konnte durch Dazwischenschalten einer Ausfrierfalle kein Ammoniak erhalten werden.

Selenbestimmung

Einwaage: 108,1 mg

Auswaage: 37,2 mg = 34,41 % Se

Stickstoffbestimmung

Einwaage: 649,0 mg

Vorgelegt: 109,1 ml n/10 HCl

Zurücktitriert: 23,8 ml n/10 NaOH

Verbrauch: 85,3 ml n/10 HCl = 119,5 mg N = 18,41 % N

Atomverhältnis

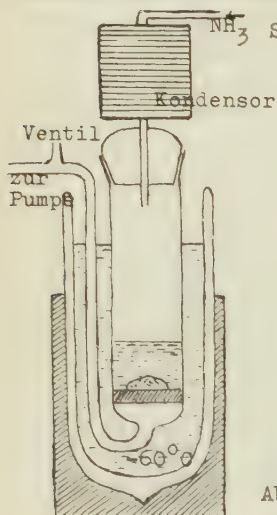
Selen : Stickstoff = 1 : 3,02

Theoretische Werte für $\text{SeONH} + 2 \text{NH}_4\text{Cl}$:

Se: 36,39 %; N: 19,41 %.

Theoretische Werte für $\text{SeOCl}_2 + 4 \text{NH}_3$ nach W. STRECKER:

NH_3 Se: 33,74 %; N: 23,95 %.



Das Reaktionsgemisch ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich. Das Ammoniumchlorid konnte zwar durch Extrahieren mit flüssigem Ammoniak in der Apparatur Abb. 3 teilweise herausgelöst werden. Dabei reagierte aber auch das Selenylimid mit Ammoniak unter Bildung von Stickstoffselenid und elementarem Selen.

Ergebnis:

Bei der Reaktion einer ätherischen Lösung von Selenoxychlorid mit überschüssigem, flüssigem Ammoniak bil-

Abb. 3

det sich nicht ein Addukt der beiden Reaktionspartner, wie es von W. STRECKER und L. CLAUS angenommen wird, sondern ein Gemisch aus Selenylimid und Ammoniumchlorid. Beide Reaktionsprodukte lassen sich nicht trennen.

Versuch 34

Zweck:

Umsetzung einer ätherischen Lösung von Selenoxychlorid mit Ammoniak

Durchführung:

Etwa 100 ml Äther wurden mit Ammoniak gesättigt und in die Lösung unter Eiskühlung und Rühren eine ätherische Lösung von etwa 1 g Selenoxychlorid in 20 ml Äther zugetropft. Es bildete sich ein dicker, weisser Niederschlag, der unter Luftabschluss abgesaugt und unter Stickstoff aufbewahrt wurde. An der Luft färbte sich die Substanz schnell gelb und dann rot. Mit Wasser trat diese Zersetzung sofort ein.

Selenbestimmung

Einwaage: 167,6 mg

Auswaage: 48,9 mg = 29,18 % Se

Stickstoffbestimmung

Einwaage: 366,5 mg

Vorgelegt: 60,00 ml n/10 HCl

Zurücktitriert: 21,58 ml n/10 NaOH

Verbrauch: 38,42 ml n/10 HCl = 53,8 mg N = 14,68 % N

Atomverhältnis

Selen : Stickstoff = 1 : 2,84

Die Substanz war nicht völlig trocken gewesen. Sie enthielt wohl noch Äther, der die Analysenwerte zu tief erscheinen liess.

Ergebnis:

Bei der Umsetzung von ätherischen Lösungen von Selenoxychlorid und Ammoniak bildet sich eine weisse Substanz, die wahrscheinlich ebenfalls ein Gemisch aus Selenylimid und Ammoniumchlorid darstellt.

β) Umsetzungen mit Aminen

Versuch 35

Zweck:

Umsetzung von ätherischen Lösungen von Selenoxychlorid und Äthylamin

Durchführung:

In 100 ml absolutem Äther wurde bis zur Sättigung Äthylamin eingeleitet und die Lösung auf -10°C abgekühlt. Unter weiterer Kühlung und Rühren wurde zu dieser Lösung eine Lösung von 1,5 g Selenoxychlorid in 40 ml Äther zugetropft. Es bildete sich ein dicker, weisser Niederschlag, der sich nach Beendigung der Zugabe am Boden absetzte.

Der Niederschlag wurde unter Luftabschluss abgesaugt, im Ölpumpenvakuum getrocknet und unter Stickstoff aufbewahrt. Er war rein weiss. An der Luft und auch bei längerem Lagern unter Stickstoff färbte sich das Produkt rot. In Wasser wurde die Substanz fast vollständig mit leicht rötlicher Farbe gelöst.

Selenbestimmung

Einwaage: 94,7 mg

Auswaage: 22,8 mg = 24,08 % Se

Stickstoffbestimmung

Einwaage: 754,4 mg

Vorgelegt: 87,28 ml n/10 HCl

Zurücktitriert: 7,52 ml n/10 NaOH

Verbrauch: 79,76 ml n/10 HCl = 111,7 mg N = 14,81 % N

Theoretische Werte für $\text{SeOC}_2\text{H}_5 + 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$:

Se: 26,22 %; N: 13,96 %.

Das Gemisch war in allen untersuchten Lösungsmitteln unlöslich. Aus dem ätherischen Filtrat konnte durch Einengen im Vakuum nichtumgesetztes Selenoxychlorid zurückgewonnen werden.

Ergebnis:

Bei der Umsetzung von Selenoxychlorid mit Äthylamin wird ein weisses Reaktionsgemisch erhalten, das sehr wahrscheinlich aus Äthylselenylimid und Äthylammoniumchlorid besteht.

Versuch 36

Zweck:

Umsetzung von Selenoxychlorid mit Diäthylamin

Durchführung:

In 50 ml absolutem Äther wurden 5 ml Diäthylamin gelöst und die Lösung auf -40°C abgekühlt. Dazu wurde unter Rühren und Kühlung eine Lösung von 1,5 ml Selenoxychlorid in 40 ml Äther zugetropft. Es schied sich sofort ein voluminöser, weisser Niederschlag aus. Der Niederschlag wurde abgesaugt und getrocknet. Er war rein weiss. In Wasser löste er sich nahezu vollständig mit rötlicher Farbe. Qualitativ wurde in der wässerigen Lösung etwas Selen nachgewiesen.

Chloridbestimmung

Einwaage: 152,7 mg

Titriert: 12,17 ml n/10 AgNO_3 = 43,2 mg Cl = 28,3 % Cl

Theoretischer Wert für $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}\cdot\text{HCl}$:

Cl: 32,35 %.

Beim Abziehen des Äthers vom ätherischen, gelben Filtrat im Vakuum hinterblieb ein viskoses, dunkles Öl, das sich an der Luft schnell zersetzte. Qualitativ konnten Selen und Amin nachgewiesen werden. Das Öl war chloridfrei.

Ergebnis:

Bei der Umsetzung von Selenoxychlorid mit Diäthylamin bildet sich neben Diäthylammoniumchlorid ein braunes, selen- und aminhaltiges, zersetzliches Öl.

b) Versuche mit Selenigsäurediäthylester

α) Umsetzungen mit Ammoniak

Versuch 37

Zweck:

Umsetzung von Selenigsäurediäthylester in Benzol mit Ammoniak (Esterkonzentration etwa 1/10 molar)

Durchführung:

300 mg Selenigsäurediäthylester wurden in 20 ml trockenem, mit

Stickstoff gespültem Benzol gelöst. In die Lösung wurde mit Stickstoff verdünntes Ammoniak eingeleitet. Es trat anfangs eine weisse Trübung auf, dann nahm die Lösung eine grünliche Färbung an und ein grün-bräunlicher Niederschlag fiel aus. Ein Teil des Niederschlages war weiss gefärbt.

Nach etwa 30 Minuten wurde das Einleiten beendet. Die Lösung war klar und leicht gelb gefärbt. Am Boden hatte sich ein gelber Niederschlag abgesetzt. Der Niederschlag wurde in einer offenen Nutsche abgesaugt. Er färbte sich dabei rötlich. Beim Waschen mit Wasser löste sich der grösste Teil des Niederschlages auf. Zurück blieb ein rotbraunes Produkt. Beim Schütteln mit KCN-Lösung wurde davon der grösste Teil, der aus Selen bestand, herausgelöst. Als unlöslicher Rückstand blieb wenig orangegelbes Stickstoffselenid.

Ergebnis:

Bei zehnfacher Verdünnung der Reaktionspartner zur Darstellung von Stickstoffselenid nach W. STRECKER und H. E. SCHWARZKOPF bildet sich ein gelber Niederschlag. Beim Waschen mit Wasser löst sich davon der grösste Teil und es hinterbleibt ein Gemisch aus Selen und Stickstoffselenid.

Versuch 38

Zweck:

Umsetzung von Selenigsäurediäthylester in Benzol mit Ammoniak (Esterkonzentration etwa 1/100 molar)

Durchführung:

150 mg Selenigsäurediäthylester wurden in 100 ml trockenem Benzol gelöst und in die Lösung mit Stickstoff verdünntes Ammoniak eingeleitet. Es bildete sich ein weisser Niederschlag, der sich am Boden absetzte.

Beim Einleiten von reinem Stickstoff in eine gleiche Lösung blieb die Lösung auch nach zweistündigem Einleiten noch klar. Beim Einleiten von extrem über Natrium getrocknetem, reinem Ammoniak in eine Lösung von 150 ml Selenigsäurediäthylester in 100 ml reinstem Benzol bildete sich ebenfalls der weisse Niederschlag.

Der Niederschlag wurde unter Luftausschluss in einer Umkehrfrit-

te abgesaugt, in einer Trockenpistole im Ölpumpenvakuum unter leichtem Erwärmen getrocknet und unter Stickstoff umgefüllt und aufbewahrt.

Selenbestimmung

Einwaage: 112,7 mg

Auswaage: 80,2 mg = 71,16 % Se

Stickstoffbestimmung

Einwaage: 322,0 mg

Vorgelegt: 40,00 ml n/10 HCl

Zurücktitriert: 11,50 ml n/10 NaOH

Verbrauch: 28,50 ml n/10 HCl = 39,9 mg N = 12,38 % N

Berechnete Werte für SeONH:

Se: 71,8 %; N: 12,7 %.

Die weisse Verbindung ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich. In vielen wird sie unter Abscheidung von Selen zersetzt.

Ergebnis:

Beim Einleiten von Ammoniak in eine sehr verdünnte Lösung von Selenigsäurediäthylester in Benzol bildet sich Selenylimid.

Versuch 39

Zweck:

Untersuchung der Beständigkeit von Selenylimid

Durchführung:

Selenylimid färbte sich an der Luft innerhalb weniger Sekunden gelb und dann rot. Nach einiger Zeit war die gesamte Probe zu einer verschmierten Substanz geworden, die in der Hauptsache aus rotem Selen bestand. Mit Wasser trat diese Zersetzung augenblicklich ein. Die Lösung reagierte deutlich alkalisch. Mit KCN-Lösung konnte das Selen herausgelöst werden. Es blieb etwas orangerotes Stickstoffselenid zurück.

Filtrierte man das Selenylimid nach der Darstellung nicht ab, sondern liess man es über Nacht unter der Lösung in Ammoniakatmosphäre stehen, oder leitete man in die Lösung längere Zeit weiter Ammoniak ein, so bildete sich ebenfalls eine rote Substanz. Diese bestand in der Hauptsache aus rotem Selen und Stick-

stoffselenid.

Die selbe Erscheinung konnte man beobachten, wenn man trockenes Selenylimid mit flüssigem Ammoniak behandelte.

Ergebnis:

An der Luft zersetzt sich Selenylimid langsam unter Bildung von rotem Selen und Stickstoffselenid. Schneller und in grösserer Ausbeute bildet sich die letztere Verbindung in Ammoniakatmosphäre oder mit flüssigem Ammoniak.

Versuch 40

Zweck:

Trockenes Erhitzen von Selenylimid

Durchführung:

Erhitzte man eine Probe Selenylimid im Schmelzpunktsröhrchen, so färbte sich die anfangs weisse Substanz zuerst gelb, dann braun. Bei weiterem Erhitzen nahm die Probe eine immer dunklere Farbe an. Bei etwa 160°C trat vollständige Zersetzung unter Schwarzfärbung ein. Während der ganzen Zeit gab Selenylimid Ammoniak ab, das mit Indikatorpapier nachgewiesen werden konnte. In der Flamme verbrannte Selenylimid im Gegensatz zu Stickstoffselenid vollständig und ruhig mit der grünen Flammenfärbung des Selens.

Ergebnis:

Beim trockenen Erhitzen zersetzte sich Selenylimid langsam unter Ammoniakabgabe. Bei etwa 160°C ist eine vollständige Zersetzung erreicht.

Versuch 41

Zweck:

Umsetzung von Selenigsäurediäthylester mit Ammoniak in Äther

Durchführung:

In 200 ml absolutem Äther wurden 200 mg Selenigsäurediäthylester gelöst und in die Lösung Ammoniak eingeleitet. Nach einigen Sekunden trat eine weisse Trübung auf, die sich schnell verdichtete. Nach etwa 5 Minuten wurde das Einleiten beendet, der weisse Niederschlag unter Luftausschluss abgesaugt und im Ölvakuum

getrocknet. Im trockenen Zustand stellte die Verbindung ein weisses Pulver dar, das sich an der Luft schnell gelb und dann rot färbte. Mit Wasser trat diese Zersetzung augenblicklich ein. Unter trockenem Stickstoff war die Substanz relativ beständig.

Selenbestimmung

Einwaage: 184,1 mg

Auswaage: 92,2 mg = 50,08 % Se

Stickstoffbestimmung

Einwaage: 198,9 mg

Vorgelegt: 40,00 ml n/10 HCl

Zurücktitriert: 27,45 ml n/10 NaOH

Verbrauch: 12,55 ml n/10 HCl = 17,6 mg N = 8,84 % N

Theoretische Werte für $\text{Se}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2$:

Se: 50,6 %; N: 8.98 %.

Beim trockenen Erhitzen färbte sich die Verbindung dunkel. Bereits ab 60°C begann Ammoniak zu entweichen. Über 100°C trat schnell Zersetzung unter Schwarzfärbung ein.

Ergebnis:

Beim Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von Selenigsäurediäthylester in Äther bildet sich Amidoselenigsäureäthylester.

B) Umsetzungen mit Aminen

aa) Umsetzungen mit primären Aminen

Versuch 42

Zweck:

Umsetzung von Selenigsäurediäthylester mit Äthylamin

Durchführung:

In eine Lösung von 1,5 ml Selenigsäurediäthylester in 50 ml trockenem Äther wurde trockenes Äthylamin eingeleitet. Nach kurzer Zeit trat eine weisse Trübung auf, die sich bei weiterem Einleiten vertiefte. Die Lösung nahm zugleich eine gelbe Farbe an. Beim Stehen bei Zimmertemperatur entfärbte sich die Lösung wieder, die Trübung verschwand, und es schied sich ein farblos-

ses Öl ab. Dieses Öl ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich. Beim Verreiben mit Äthylalkohol begann das Öl langsam zu kristallisieren. Allmählich färbte es sich durch ausgeschiedenes Selen rot.

An der Luft zersetzte sich der Kristallbrei rasch, mit Wasser sehr schnell unter Abscheidung von rotem Selen.

Selenbestimmung

Einwaage: 103,3 mg

Auswaage: 39,0 mg = 37,8 % Se

Stickstoffbestimmung

Einwaage: 247,9 mg

Vorgelegt: 20,00 ml n/10 HCl

Zurücktitriert: 8,96 ml n/10 NaOH

Verbrauch: 11,04 ml n/10 HCl = 15,5 mg N = 6,24 % N

Atomverhältnis

Selen : Stickstoff = 1 : 0,93.

Theoretische Werte für $C_2H_5NH-SeO-OC_2H_5$:

Se: 42,89 %; N: 7,69 %.

Ergebnis:

Beim Einleiten von Äthylamin in eine Lösung von Selenigsäurediäthylester bildet sich mit grosser Wahrscheinlichkeit Äthylamido-selenigsäureäthylester. Die Verbindung ist nicht völlig rein, daher wurden zu niedrige Analysenwerte gefunden. Das Atomverhältnis bestätigt das Vorliegen der Verbindung.

Versuch 43

Zweck:

Umsetzung von Selenigsäurediäthylester mit Methylamin

Durchführung:

In eine Lösung von 1,5 ml Selenigsäurediäthylester in 50 ml absolutem Äther wurde trockenes Methylamin eingeleitet. Es bildete sich schnell eine weisse Trübung, die rasch stärker wurde. Beim Stehen der trüben Lösung bei Zimmertemperatur oder schneller beim Zentrifugieren schied sich ein farbloses Öl ab, das nach zwei Tagen fast völlig zu einem Kristallbrei erstarrt war. Dabei hatte sich das Produkt durch Ausscheidung von Selen etwas

rötlich gefärbt. Diese Zersetzung unter Ausscheidung von Selen ging an der Luft schnell, mit Wasser sofort vor sich.

Selenbestimmung

Einwaage: 166,2 mg

Auswaage: 68,6 mg = 41,28 % Se

Stickstoffbestimmung

Einwaage: 202,5 mg

Vorgelegt: 20,00 ml n/10 HCl

Zurücktitriert: 9,82 ml n/10 NaOH

Verbrauch: 10,18 ml n/10 HCl = 14,3 mg N = 7,04 % N

Atomverhältnis

Selen : Stickstoff = 1 : 0,98.

Theoretische Werte für $\text{CH}_3\text{NH-SeO-OC}_2\text{H}_5$:

Se: 46,43 %; N: 8,24 %.

Ergebnis:

Beim Einleiten von Methylamin in eine Lösung von Selenigsäurediäthylester bildet sich mit grosser Wahrscheinlichkeit Methylamido-selenigsäureäthylester. Die zu niedrigen Analysenwerte werden auf Verunreinigungen zurückgeführt. Das Atomverhältnis ist theoretisch.

bb) Umsetzungen mit sekundären Aminen

Versuch 44

Zweck:

Umsetzung von Selenigsäurediäthylester mit Diäthylamin

Durchführung:

In 20 ml absolutem Äther wurden 10 mmol (= 1,85 g) Selenigsäurediäthylester bei Zimmertemperatur gelöst und dazu eine Lösung von 20 mmol (= 1,46 g) Diäthylamin in 20 ml Äther zugetropft. Die beiden Lösungen mischten sich ohne eine äusserlich erkennbare Reaktion. Erst bei weiterem Zutropfen eines grossen Überschusses Amin bildete sich ein dicker, weisser Niederschlag. Dieser Niederschlag löste sich anfangs schnell, später langsam wieder auf. Schliesslich blieb eine trübe Lösung, aus der sich ein sehr viskoses, gelbliches Öl abschied. Die Hauptmenge Äther

wurde abdekantiert und der Rest im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde dann mehrere Stunden am Ölvakuum behandelt. Dabei hatte sich das erst gelbe Öl rotbraun gefärbt und roch stark nach Amin. Beim Versetzen mit Wasser trat augenblicklich Selenabscheidung ein. In der wässrigen Suspension konnte qualitativ Amin nachgewiesen werden.

Quantitative Analysen des Öls lieferten völlig unreproduzierbare Werte.

Ergebnis:

Bei der Umsetzung von Selenigsäurediäthylester mit Diäthylamin tritt erst bei grossem Aminüberschuss eine erkennbare Reaktion ein. Das Reaktionsprodukt ist ein zersetzliches, braunes Öl, das völlig unreproduzierbare Analysen liefert. Möglicherweise handelt es sich dabei um ein Gemisch aus den Ausgangssubstanzen.

Versuch 45

Zweck:

Umsetzung von Selenigsäurediäthylester mit Piperidin

Durchführung:

5 mMol (= 0,925 g) Selenigsäurediäthylester wurden in 20 ml absolutem Äther gelöst und langsam 10 mMol (= 0,85 g) Piperidin zugetropft. Es trat keine erkennbare Reaktion ein. Beim Erhitzen der Lösung am Rückfluss auf dem Wasserbad färbte sich die Lösung langsam gelb. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abdestilliert, dabei färbte sich die Lösung immer dunkler. Schliesslich blieb ein dunkelbraunes, sehr viskoses Öl zurück, das sich selbst bei einer Badtemperatur von $100^{\circ}\text{C}/1\text{ mm}$ nicht mehr destillieren liess. Bei dieser Temperatur trat Zersetzung des Produktes ein. Qualitativ konnten in dem Rückstand Selen und Amin nachgewiesen werden.

Ergebnis:

Bei der Umsetzung von Selenigsäurediäthylester mit Piperidin bildet sich als Reaktionsprodukt ein zähes, braunes Öl, das Selen und Amin enthält.

5. Versuche mit Selendioxid

a) Umsetzungen ohne Lösungsmittel

Versuch 46

Zweck:

Umsetzung von Selendioxid mit flüssigem Ammoniak

Durchführung:

2 g Selendioxid wurden in einem Bombenrohr mit etwa 20 ml flüssigem Ammoniak überschichtet und das Rohr verschlossen bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach mehrtägigem Stehen hatte sich das Ammoniak gelb gefärbt, das Selendioxid hatte eine mehr grünliche Färbung angenommen. Nach vorsichtigem Öffnen des Bombenrohres wurde die Suspension abfiltriert und das gelbe Filtrat vorsichtig bis auf 0°C erwärmt. Bei dieser Temperatur wurde das Ammoniak langsam abgedampft. Der Rest wurde im Vakuum entfernt. Es hinterblieb eine geringe Menge einer gelben Substanz, die sich bei Luftzutritt augenblicklich rot färbte. Qualitativ konnte in dieser Substanz Ammoniak nachgewiesen werden. Aus dem Rückstand konnte durch Behandeln mit Wasser Stickstoffselenid erhalten werden.

Ergebnis:

Bei der Umsetzung von festem Selendioxid mit flüssigem Ammoniak im Bombenrohr bildet sich eine gelbe Lösung, aus der sich eine äusserst zersetzliche, gelbe, selen- und ammoniakhaltige Verbindung isolieren lässt.

Versuch 47

Zweck:

Umsetzung von Selendioxid mit Diäthylamin

Durchführung:

Etwa 100 mg Selendioxid wurden in einem Reagenzglas mit etwa 2 ml Diäthylamin überschichtet und die Suspension unter kräftigem Schütteln erwärmt. Nach einiger Zeit hatte sich am Boden ein schwer bewegliches, gelbes Öl abgesetzt, das sich unter Rotfärbung durch elementares Selen zersetzte.

Das Öl war bis auf Äthanol und Methanol in allen untersuchten Lösungsmitteln unlöslich. In den Alkoholen löste sich aber das nicht umgesetzte Selendioxyd ebenfalls, so dass keine Trennung erreicht wurde.

Qualitativ konnten in dem Öl Selen und Amin nachgewiesen werden.

Ergebnis:

Beim Erhitzen von festem Selendioxyd mit Diäthylamin bildet sich ein zersetzliches, gelbes Öl, das qualitativ Selen und Amin enthält.

Versuch 48

Zweck:

Umsetzung von Selendioxyd mit Triäthylamin

Durchführung:

Beim Erhitzen von 0,5 g Selendioxyd mit 2 ml Triäthylamin bildete sich ein farbloses, unlösliches Öl, das sich unter Selenabscheidung zersetzte. Qualitativ konnten in diesem Öl Selen und Amin festgestellt werden.

Ergebnis:

Beim Erhitzen von Selendioxyd mit Triäthylamin bildet sich ein zersetzliches, selen- und aminhaltiges Öl.

Versuch 49

Zweck:

Umsetzung von Selendioxyd mit Anilin

Durchführung:

Etwa 0,5 g Selendioxyd wurden mit 2 ml Anilin erhitzt. Es bildete sich sehr schnell eine dunkle Lösung, die eine dunkelviolette Substanz enthielt.

Beim vorsichtigen Erhitzen dieser Mischung trat nur eine Braunfärbung auf. Das Reaktionsprodukt wurde in Schwefelkohlenstoff aufgenommen und filtriert. Aus dem gelben Filtrat schied sich beim Stehen eine rote Substanz aus, in der Selen, aber kein Amin nachzuweisen war. Vermutlich handelt es sich dabei um elementares Selen.

Ergebnis:

Beim Erhitzen von Selendioxyd mit Anilin erhält man nach den Untersuchungen von J. F. DEUPREE und R. E. LYONS Anilinschwarz. Bei vorsichtigem Erhitzen bildet sich eine braune Mischung, aus der sich mit Schwefelkohlenstoff eine rote Substanz, wahrscheinlich elementares Selen, extrahieren lässt.

Versuch 50

Zweck:

Umsetzung von Selendioxyd mit Äthylamin im Bombenrohr

Durchführung:

Etwa 2 g feinpulverisiertes Selendioxyd wurden in einem Bombenrohr mit etwa 20 ml über KOH getrocknetem, flüssigem Äthylamin überschichtet. Das verschlossene Rohr wurde unter öfterem Umschütteln 2 Wochen bei Zimmertemperatur gelagert. Nach dieser Zeit hatte sich im Rohr ein schwarzbrauner Kristallkuchen abgeschieden. Darüber war eine Schicht einer weissen Substanz. Das flüssige Äthylamin war gelb gefärbt.

Nach dem Abdampfen des Äthylamins wurde der Rückstand mit Äthanol extrahiert. Dabei löste sich die weisse Verbindung, während der schwarze, kristalline Körper ungelöst blieb. Die schwarze Substanz löste sich beim Erhitzen mit KCN-Lösung.

Selenbestimmung

Einwaage: 57,3 mg

Auswaage: 56,9 mg = 99,3 % Se

Die schwarze, kristalline Verbindung war reines Selen.

Von der alkoholischen Lösung wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Dabei färbte sich die Lösung laufend dunkler. Schliesslich, als nur mehr ganz wenig Äthanol vorhanden war, fiel aus der Lösung eine schwarze Substanz aus, die sich als Selen erwies.

Selenbestimmung

Einwaage: 64,2 mg

Auswaage: 62,8 mg = 97,8 % Se

Ergebnis:

Bei der Umsetzung von festem Selendioxyd mit flüssigem Äthylamin im Bombenrohr bei Zimmertemperatur bildet sich kristallines, schwarzes Selen neben einer weissen Substanz, die beim Eindampfen ihrer alkoholischen Lösung ebenfalls elementares, schwarzes Selen abscheidet.

Versuch 51

Zweck:

Umsetzung von Selendioxyd mit Methylamin im Bombenrohr

Durchführung:

Etwas 2 g feinpulverisiertes Selendioxyd wurden im Bombenrohr mit etwa 20 ml getrocknetem, verflüssigtem Methylamin überschichtet. Das verschlossene Rohr wurde gut durchgeschüttelt und bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach 12 Stunden war der gesamte Inhalt des Rohres zu einer weissen Masse erstarrt. Das Produkt wurde etwa 1 Stunde am Ölvakuum behandelt.

Selenbestimmung

Einwaage: 139,0 mg

Auswaage: 62,2 mg = 44,03 % Se

Stickstoffbestimmung

Einwaage: 543,6 mg

Vorgelegt: 75,00 ml n/10 HCl

Zurücktitriert: 14,43 ml n/10 NaOH

Verbrauch: 60,57 ml n/10 HCl = 84,8 mg N = 15,61 % N

Atomverhältnis

Selen : Stickstoff = 1 : 1,95.

Theoretische Werte für $\text{SeO}_2 \cdot 2 \text{NH}_2\text{-CH}_3$:

Se: 45,89 %; N: 16,28 %.

Die Verbindung färbte sich an der Luft schnell gelb und zog Wasser an. Unter Abscheidung von rotem Selen bildete sich so nach einiger Zeit eine schmierige, rote Masse. Mit Wasser erfolgte diese Zersetzung augenblicklich. Die wässrige Lösung reagierte dabei deutlich alkalisch.

Die Substanz war in trockenem Alkohol mit gelber Farbe löslich. Allerdings zersetzte sich diese Lösung sehr bald unter Abschei-

dung von rotem Selen. Die anfangs gelbe Farbe der Lösung ist wohl bereits als ein erstes Anzeichen einer beginnenden Zersetzung anzusehen.

Beim trockenen Erhitzen gab die Verbindung laufend Amin ab. Ein darübergehaltenes Indikatorpapier färbte sich deutlich blau. Bei 99°C schmolz die Verbindung unter Zersetzung.

Ergebnis:

Bei der Umsetzung von festem Selendioxyd mit flüssigem Methylamin im Bombenrohr bei Zimmertemperatur erstarrt der gesamte Rohrinhalt unter Bildung einer Verbindung $\text{SeO}_2 \cdot 2 \text{NH}_2\text{-CH}_3$.

Versuch 52

Zweck:

Umsetzung von Selendioxyd mit Dimethylamin im Bombenrohr

Durchführung:

Auf etwa 2 g feinpulverisiertes Selendioxyd wurden im Bombenrohr etwa 30 ml flüssiges Dimethylamin kondensiert. Das Rohr wurde verschlossen 4 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach dieser Zeit hatte sich das gesamte Selendioxyd aufgelöst. Die Lösung war völlig farblos. Lediglich ganz geringe Spuren von schwarzem Selen hatten sich am Boden abgeschieden. Das Amin wurde unter Feuchtigkeitsausschluss bei Zimmertemperatur langsam abgedampft. Dabei färbte sich die Lösung leicht gelb und eine weisse Trübung trat auf. Als Rückstand blieb ein farbloses Öl, das zur Entfernung des restlichenamins zuerst mit Äther geschüttelt, und dann nach Abtrennung des Äthers etwa 1 Stunde am Ölvakuum behandelt wurde.

Selenbestimmung

Einwaage: 197,6 mg

Auswaage: 73,9 mg = 37,40 % Se

Stickstoffbestimmung

Einwaage: 384,7 mg

Vorgelegt: 60,00 ml n/10 HCl

Zurücktitriert: 33,70 ml n/10 NaOH

Verbrauch: 26,30 ml n/10 HCl = 36,8 mg N = 9,60 % N

Atomverhältnis

Selen : Stickstoff = 2 : 2,9.

Theoretische Werte für $2 \text{ SeO}_2 \cdot 3 \text{ NH}(\text{CH}_3)_2$:

Se: 44,2 %; N: 11,8 %.

Das Öl wurde durch Wasser sofort unter Selenabscheidung zer-
setzt. An der Luft war es dagegen relativ beständig. Das Öl
konnte nicht destilliert werden. Auch im Vakuum trat bei De-
stillationsversuchen stets Zersetzung ein. Bei -78°C war das
Öl noch flüssig.

Ergebnis:

Bei der Umsetzung von festem Selendioxid mit flüssigem Dimethyl-
amin im Bombenrohr bei Zimmertemperatur bildet sich ein farblos-
es Öl, das in flüssigem Dimethylamin löslich ist. Das Öl stellt
sehr wahrscheinlich eine Verbindung $2 \text{ SeO}_2 \cdot 3 \text{ NH}(\text{CH}_3)_2$ dar, die
mit Verunreinigungen (vielleicht Äther) behaftet ist. Deshalb
wurden auch zu niedrige Analysenwerte gefunden.

b) Umsetzungen in Lösung

Versuch 53

Zweck:

Einleiten von Ammoniak in eine äthanolische Lösung von Selen-
dioxid

Durchführung:

In eine Lösung von 5 g Selendioxid in 100 ml zweimal peinlichst
absolutiertem Äthanol wurde unter Eiskühlung Ammoniak eingelei-
tet. Das Ammoniak wurde zur Trocknung zuerst über KOH geleitet
und dann über Natrium kondensiert.

Nach etwa zweiminütigem Einleiten bildeten sich weisse Schlie-
ren, dann fiel ein weisser Niederschlag aus. Schliesslich er-
starrte die Lösung fast vollständig zu einem weissen Kristall-
brei. Der Niederschlag wurde scharf abgesaugt, trockengepresst
und mehrere Stunden im Ölvakuum getrocknet.

Das Produkt löste sich mit leicht rötlicher Farbe fast klar in
Wasser. Die Lösung reagierte alkalisch. In der Lösung konnte
qualitativ Selen nachgewiesen werden.

An der Luft färbte sich die Substanz langsam rot. Das rote Produkt war nicht mehr völlig wasserlöslich. Bei trockenem Erhitzen zersetzte sich die Substanz unter Ammoniakabgabe. Quantitative Analysen lieferten stets sehr unterschiedliche Werte. Bei jedem Ansatz konnten Schwankungen der Selenwerte bis zu 10 % und mehr beobachtet werden. Die Stickstoffwerte schwankten auch in erheblichen Grenzen.

Ergebnis:

Beim Einleiten von extrem getrocknetem Ammoniak in peinlichst absolutes Äthanol bildet sich ein weisser Kristallbrei. Das Reaktionsprodukt stellt ein Gemisch der verschiedensten Verbindungen dar, das je nach den Reaktionsbedingungen sehr verschiedene Zusammensetzungen aufweist.

Versuch 54

Zweck:

Umsetzung einer Lösung von Selendioxid in Äthanol mit Aminen

Durchführung:

Beim Einleiten von trockenem Methylamin oder Äthylamin in eine Lösung von Selendioxid in absolutem Äthanol zeigte sich auch nach längerem Einleiten kein Niederschlag.

Mit wässrigem oder absolutem Hydroxylamin und Hydrazin fand eine sofortige Abscheidung von rotem Selen statt.

Ergebnis:

Beim Einleiten von Aminen in eine Lösung von Selendioxid in Äthanol bildet sich kein Niederschlag. Hydroxylamin und Hydrazin reduzieren Selendioxid sofort zu elementarem Selen.

D. ZUSAMMENFASSUNG

Es war der Zweck der vorliegenden Arbeit, die Chemie des bisher nur sehr wenig untersuchten, ungewöhnlich explosiven Stickstoffselenids, $(\text{NSe})_x$, etwas näher zu untersuchen, und vor allen Dingen Aussagen über den Mechanismus seiner Bildung, bzw. die dabei auftretenden Zwischenprodukte zu gewinnen.

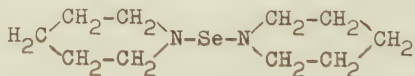
Im Gegensatz zum Schwefel kennen wir vom schwereren Homologen Selen nur eine einzige Verbindung, die nur Selen und Stickstoff enthält, nämlich $(\text{NSe})_x$. Diese Verbindung ist in allen Lösungsmitteln praktisch unlöslich, weshalb bis heute keine Molekulargewichtsbestimmung durchgeführt werden konnte. Diese Unlöslichkeit spricht gegen das Vorliegen einer niedermolekularen Verbindung, wodurch sich ein grosser Unterschied zu der entsprechenden Schwefelverbindung ergibt.

Alle Versuche, den explosiven, hochpolymeren Körper zu einem $(\text{HNSe})_x$ zu reduzieren, verliefen erfolglos. Es entstand dabei, falls überhaupt eine Reaktion eintrat, immer sofort elementares Selen.

Versuche zur Darstellung von Selenstickstoffverbindungen aus elementarem Selen und Ammoniak bzw. Aminen verliefen ebenfalls negativ, wieder im Gegensatz zum leichteren Homologen Schwefel.

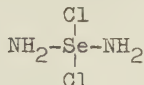
Im Gegensatz zu früheren Literaturangaben entstehen bei der Umsetzung von Diselendihalogeniden mit Aminen selen- und stickstoffhaltige Verbindungen, die allerdings sehr unbeständig sind und sehr rasch unter Ausscheidung von elementarem Selen zerfallen.

Aus Diselendichlorid und Piperidin konnte erstmals ein Seldipiperidid folgender Formel gewonnen werden:



Auch diese kristalline Verbindung ist sehr unbeständig.

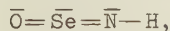
Aus Selenetetrachlorid und Ammoniak entsteht, allerdings in sehr schlechter Ausbeute, Selenstickstoff, $(\text{NSe})_x$. Durch Arbeiten in sehr verdünnten Lösungen gelang es erstmals, dabei ein sehr instabiles, weisses Zwischenprodukt der Formel



nachzuweisen.

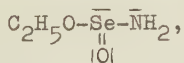
Im Gegensatz zu früheren Literaturangaben tritt bei der Bildung von Stickstoffselenid aus Selenoxychlorid und Ammoniak ein Addukt $\text{SeOCl}_2 \cdot 4 \text{NH}_3$ nicht als Zwischenprodukt auf. Es konnte gezeigt werden, dass es sich dabei vielmehr um ein Gemisch aus Selenylimid und Ammoniumchlorid handelt.

Dieses Selenylimid,



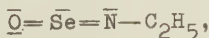
konnte erstmals bei der Umsetzung von Selenigsäurediäthylester mit Ammoniak, die unter gewöhnlichen Bedingungen ebenfalls zu Stickstoffselenid führt, erhalten werden, als in sehr verdünnten Lösungen gearbeitet wurde. Es ist dies das erste isolierte Zwischenprodukt bei dieser präparativ günstigsten Stickstoffselenid-Darstellung aus Selenigsäureester und Ammoniak.

Als zweites Zwischenprodukt konnte der monosubstituierte Ester,

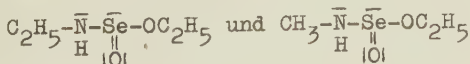


isoliert werden.

Verwendet man an Stelle von Ammoniak Äthylamin bzw. Methylamin zur Umsetzung mit Selenigsäurediäthylester, dann können dabei das N-substituierte Selenyläthylimid,



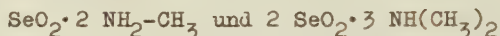
sowie die N-substituierten Amidoester



erhalten werden.

Diese neuen Verbindungen sind ebenso wie das zuvor beschriebene Selenylimid und der am Stickstoff nicht substituierte Amido-ester farblose, bei Zimmertemperatur feste Verbindungen, die äusserst unbeständig sind und schon von Spuren Feuchtigkeit unter Abscheidung von rotem Selen zersetzt werden.

Als weitere neue Selenstickstoffverbindungen konnten bei der Umsetzung von Selendioxyd mit Methylamin bzw. Dimethylamin im Bombenrohr die Addukte



erhalten werden.

Die Darstellung der oben erwähnten neuen Selenstickstoffverbindungen sowie der Nachweis ihres Auftretens als Zwischenprodukte bei der Stickstoffselenid-Bildung ermöglicht erstmals nähere Aussagen über deren Ablauf, der bis jetzt noch recht unbekannt war.

E. LITERATURVERZEICHNIS

- 1) F.WÖHLER u. R.ESPENSCHIED, Ann. 109, 375 (1859)
- 2) R.ESPENSCHIED, Ann. 113, 101 (1860)
- 3) L.VERNEUIL, Bull.Soc.Chim.(2) 38, 548 (1882)
- 4) W.STRECKER u. L.CLAUS, Ber.dtsch.chem.Ges. 56, 362 (1923)
- 5) L.PAULING, J.Am.Chem.Soc. 54, 3576 (1932); The Nature of the Chemical Bond. 1940, 58
- 6) Ber.dtsch.chem.Ges. 92, XLVII (1959)
- 7) V.LENHER u. E.WOLESENSKY, J.Am.Chem.Soc. 29, 215 (1907)
- 8) W.PRANDTL u. P.BORINSKI, Z.anorg.allg.Chem. 62, 243 (1909)
- 9) H.B.VAN VALKENBURGH u. J.C.BAILAR, J.Am.Chem.Soc. 47, 2134 (1925)
- 10) H.J.EMELEÜS u. H.L.RILEY, Proc.Roy.Soc. A 140, 378 (1933)
- 11) W.STRECKER u. H.E.SCHWARZKOPF, Z.anorg.allg.Chem. 221, 193 (1935)
- 12) J.JANDER u. V.DOETSCH, Angew.Chem. 70, 704 (1958)
- 13) J.JANDER u. V.DOETSCH, Ber.dtsch.chem.Ges. 93, 561 (1960)
- 14) O.HÖNIGSCHMID u. L.GÖRNBARDT, Z.Naturf. 1, 661 (1946)
- 15) V.LENHER, J.Am.Chem.Soc. 42, 2498 (1920)
- 16) O.RUFF u. E.GEISEL, Ber.dtsch.chem.Ges. 37, 1593 (1904)
- 17) R.SCHENCK, Lieb.Ann. 290, 174 (1896)
- 18) M.J.BUERGER, Am.Mineralogist 21, 575 (1936)
- 19) M.BERTHELOT u. M.VIELLE, Compt.rend. 96, 213 (1883)
- 20) W.MUTHMANN, Ber.dtsch.chem.Ges. 26, 1008 (1893)
- 21) H.WÖLBLING, Z.anorg.allg.Chem. 57, 281 (1908)
- 22) A.MEUWSEN, Ber.dtsch.chem.Ges. 62, 1959 (1927)
- 23) A.MEUWSEN u. M.LÖSEL, Z.anorg.allg.Chem. 271, 217 (1953)
- 24) E.FLUCK, Heidelberg 1955
- 25) J.WEISS, Angew.Chem. 71, 246 (1959)
- 26) HOLLEMANN-WIBERG, Lehrbuch d. anorg. Chem. Berlin 1956, 217
- 27) M.GOEHRING, Ergebnisse u. Probleme d. Chemie d. Schwefelstickstoffverbindungen. Scientia Chimica, 9, 3 (1957)
- 28) O.RUFF u. E.GEISEL, Ber.dtsch.chem.Ges. 38, 2659 (1905)
- 29) O.RUFF u. L.HECHT, Z.anorg.allg.Chem. 70, 49 (1911)
- 30) W.T.COOKE, Z.phys.Chem. 55, 537 (1906)
- 31) R.J.STRUTT, Proc.Roy.Soc. A 85, 219 (1911)

- 32) J.J.BERZELIUS, Lehrbuch d. Chemie. 3.Aufl., übers. von F. WÖHLER, Bd. 3. Dresden-Leipzig. 1834, 27
- 33) E.C.FRANKLIN u. L.A.KRAUS, J.Am.Chem.Soc. 20, 822 (1898)
- 34) C.HUGOT, Compt.rend. 129, 301 (1899); Ann.Chim.Phys.(7) 21, 5 (1900)
- 35) H.MC KEE ELSEY, J.Am.Chem.Soc. 42, 2080 (1920)
- 36) F.W.BERGSTROM, ibid. 48, 2324 (1926)
- 37) A.P.SAUNDERS, J.phys.Chem. 4, 468 (1900) \
- 38) W.CORNELIUS, J.pr.Chem.(2) 88, 395 (1913)
- 39) J.JANNEK u. J.MEYER, Z.anorg.allg.Chem. 83, 78 (1913)
- 40) F.B.GRIBNAU, Koll.Z. 82, 15 (1938)
- 41) G.CALCAGNI, Gazz. 53, 114 (1923)
- 42) F.W.BERGSTROM, J.phys.Chem. 30, 12 (1926)
- 43) E.DIVERS u. M.SHIMOSE, J.chem.Soc. 45, 196 (1884); Ber.dtsch. chem.Ges. 17, 862 (1884)
- 44) F.v.KONEK-NORWALL, Österr.Chem.Z. 16, 288 (1913)
- 45) F.v.KONEK u. O.SCHLEIFER, Ber.dtsch.chem.Ges. 51, 842 (1918)
- 46) HOUBEN-WEYL, Methoden d. org. Chem. IV.Aufl. 9, 1100
- 47) P.KARRER, Ber.dtsch.chem.Ges. 49, 603 (1916)
- 48) O.BEHAGEL u. K.HOFMANN, ibid. 72, 591 (1939)
- 49) C.E.BOORD u. F.F.COPE, J.Am.Chem.Soc. 44, 399 (1922)
- 50) C.P.SMYTH, G.L.LEWIS, A.J.GROSSMAN u. F.B.JENNINGS, J.Am. Chem.Soc. 62, 1221 (1940)
- 51) M.PRASAD u. S.S.DHARMATTI, Proc.Indian Acad.Sci. A 12, 185 (1940)
- 52) A.WILLING, Dissertation Marburg 1914, 20;
W.STRECKER u. A.WILLING, Ber.dtsch.chem.Ges. 48, 204 (1915)
- 53) A.PIERONI u. C.COLI, Gazz. 44 II, 349 (1914)
- 54) A.PIERONI u. G.BALDUZZI, ibid. 45 II, 106 (1915)
- 55) J.LOEVENICH u. K.SIPMANN, J.pr.Chem.(2) 124, 127 (1930)
- 56) M.GOEHRING, loc.cit. S. 1
- 57) W.GREGORY, Journ.Pharm. 21, 315; 22, 301 (1835)
- 58) E.SOUBEIRAN, Ann.Chim.Phys.(2) 67, 71 (1838)
- 59) J.FORDOS u. A.GÉLIS, Compt.rend. 31, 702 (1850)
- 60) A.ANDREOCCI, Z.anorg.allg.Chem. 14, 246 (1896)
- 61) R.SCHENCK, Lieb.Ann. 290, 171 (1896)
- 62) A.MEUWSEN, Ber.dtsch.chem.Ges. 65, 1724 (1932)

- 63) M.H.M.ARNOLD, J.A.C.HUGILL u. J.M.HUTSON, J.chem.Soc.(London) 1936, 1645
- 64) M.H.M.ARNOLD, AP 2372046 (1945)
- 65) M.H.M.ARNOLD u. W.E.PERRY, AP 1282845 (1945)
- 66) M.GOEHRING, loc.cit. S. 144
- 67) A.MICHAELIS u. K.LUXEMBOURG, Ber.dtsch.chem.Ges. 28, 165 (1895)
- 68) F.LENGFELD u. J.STIEGLITZ, ibid. 28, 575, 2742 (1895)
- 69) M.GOEHRING u. D.SCHUSTER, Z.anorg.allg.Chem. 271, 285 (1953)
- 70) A.FAESSLER u. M.GOEHRING, Naturwiss. 31, 576 (1943)
- 71) G.WEIS, Diplomarbeit Heidelberg 1955
- 72) O.HINSBERG, Ann. 260, 40 (1890)
- 73) J.F.NORRIS, J.Am.Chem.Soc. 20, 490 (1898)
- 74) V.LENHER, ibid. 20, 572 (1898)
- 75) A.BARONI, R.A.L.(6) 16, 255 (1932)
- 76) E.B.R.PRIDEAUX, J.Am.Chem.Soc. 89, 323 (1906)
- 77) W.KLEMM u. P.HENKEL, Z.anorg.allg.Chem. 207, 75 (1932)
- 78) D.M.YOST u. W.H.CLAUSSEN, J.Am.Chem.Soc. 55, 889 (1923)
- 79) E.B.R.PRIDEAUX u. C.B.COX, J.chem.Soc.(London) 1927, 928; 1928, 740
- 80) A.ENGELBRECHT u. B.STOLL, Z.anorg.allg.Chem. 292, 20 (1957)
- 81) HOUBEN-WEYL, Methoden d. org. Chem. IV.Aufl. 9, 1161
- 82) G.B.L.SMITH, Chem.Rev. 23, 170 (1938)
- 83) E.EDGINGTON u. J.B.FIRTH, J.Soc.chem.Ind.Trans. 55, 192 (1936)
- 84) M.GOEHRING, loc.cit. S. 130
- 85) H.SCHIFF, Ann.Chem.Pharm. 102, 113 (1857)
- 86) A.MICHAELIS, Z.Chemie 6, 460 (1870)
- 87) F.EPHRAIM u. H.PIOTROWSKI, Ber.dtsch.chem.Ges. 44, 379 (1911)
- 88) O.GEHRIG, Dissertation Heidelberg 1953
- 89) M.GOEHRING, H.W.KALOUMENOS u. J.MESSNER, Z.anorg.allg.Chem. 264, 48 (1951)
- 90) P.W.SCHENK, Ber.dtsch.chem.Ges. 75, 94 (1942)
- 91) W.SPIESS, Diplomarbeit Heidelberg 1954
- 92) M.GOEHRING u. G.VOIGT, Ber.dtsch.chem.Ges. 89, 1050 (1956)
- 93) A.MICHAELIS, ibid. 24, 745 (1891)
- 94) A.MICHAELIS u. R.HERZ, ibid. 23, 3480 (1890)
- 95) A.MICHAELIS u. O.STORBECK, Ann. 274, 187 (1893)

- 96) K.A.JENSEN u. N.HOFMAN-BANG, Lieb.Ann. 548, 95 (1941)
- 97) A.MICHAELIS, Jena.Z.Med.Naturw. 6, 91 (1871)
- 98) M.LENTO, M.S.Thesis, Polytechnic Inst. Brooklyn 1937
- 99) E.GODCHAUX, Ber.dtsch.chem.Ges. 24, 765 (1891)
- 100) J.JACKSON u. G.B.L.SMITH, J.Am.Chem.Soc. 62, 545 (1940)
- 101) H.HUNT, ibid. 54, 3511 (1932)
- 102) N.C.JOHNSON u. O.F.KRUMBOLTZ, Z.phys.Chem. A 167, 256 (1933)
- 103) M.LINHARDT u. M.STEPHAN, ibid. A 167, 91 (1933)
- 104) M.GOEHRING, loc.cit. S. 97, 124
- 105) V.REGNAULT, Ann.Chim.Phys.(2) 69, 180 (1838)
- 106) W.TRAUBE, Ber.dtsch.chem.Ges. 25, 2472 (1892); 26, 610 (1893)
- 107) A.HANTZSCH u. A.HOLL, ibid. 34, 3430 (1901)
- 108) O.RUFF, ibid. 36, 2900 (1903)
- 109) A.HANTZSCH u. B.C.STUER, ibid. 38, 1022 (1905)
- 110) F.EPHRAIM u. F.MICHEL, ibid. 42, 3833 (1909)
- 111) F.EPHRAIM u. M.GUREWITSCH, ibid. 43, 138 (1910)
- 112) A.V.KIRSANOV, J.M.SOLOTOV u. N.L.BGOROWA, A.allg.Chem.(russ.) 20, 2251 (1950)
- 113) H.SPANDAU u. V.GUTMANN, Angew.Chem. 64, 93 (1952)
- 114) R.HEAP u. B.C.SAUNDERS, J.chem.Soc.(London) 1948, 1313
- 115) H.J.EMELEUS u. J.F.WOOD, ibid. 1948, 2183
- 116) A.ENGELBRECHT u. F.CLEMENTI, Angew.Chem. 72, 43 (1960)
- 117) O.BEHAGEL u. H.SEIBERT, Ber.dtsch.chem.Ges. 65, 812 (1932); 66, 708 (1933)
- 118) O.BEHAGEL u. W.MÜLLER, ibid. 67, 105 (1934); 68, 1540 (1935)
- 119) W.S.COOK u. R.A.DONIA, J.Am.Chem.Soc. 73, 2276 (1951)
- 120) H.RHEINOLDT u. M.PERRIER, Bull.Soc.Chim. 1956, 251
- 121) V.LENHER, J.Am.Chem.Soc. 20, 559 (1898)
- 122) J.D.MC CULLOUGH, ibid. 59, 789 (1938)
- 123) K.J.PALMER u. N.ELLIOT, ibid. 60, 1309 (1938)
- 124) M.GOEHRING, loc.cit. S. 138
- 125) A.DÖBEREINER, Schweig.Journ.Chem.Phys. 47, 120 (1826)
- 126) H.SCHUMANN, Z.anorg.allg.Chem. 23, 43 (1900)
- 127) H.SCHIFF, Lieb.Ann. 140, 126 (1866)
- 128) H.ROSE, Pogg.Ann. 33, 235 (1834); 42, 415 (1837); 61, 397 (1844)
- 129) E.DIVERS u. M.OGAWA, J.chem.Soc.(London) 77, 327 (1900)

- 130) A.B.BURG, J.Am.Chem.Soc. 65, 1629 (1943)
- 131) K.WICKERT u. G.JANDER, Ber.dtsch.chem.Ges. 70, 251 (1937)
- 132) F.RASCHIG, Schwefel- und Stickstoffstudien. Leipzig-Berlin 1924
- 133) H.H.SISLER u. L.F.AUDRIETH, J.Am.Chem.Soc. 61, 3389 (1939)
- 134) M.GOEHRING u. H.KASPAR, Z.anorg.allg.Chem. 278, 255 (1955)
- 135) G.GORE, Proc.Roy.Soc. 21, 141 (1872/73)
- 136) C.CHABRIÉ, Bull.Soc.Chim.(3) 2, 789 (1889)
- 137) M.HENZE, Ber.dtsch.chem.Ges. 67, 750 (1934)
- 138) J.F.DEUPREE u. R.E.LYONS, Proc.Indian Acad.Sci. 46, 103 (1937)
- 139) J.J.BERZELIUS, Schweig.J. 23, 451 (1818); Ann.Chim.Phys.(2) 9, 261 (1818)
- 140) J.JANICKIS, Z.anorg.allg.Chem. 218, 91 (1934)
- 141) O.HINSBERG, Ber.dtsch.chem.Ges. 22, 862, 2896 (1889)
- 142) M.BATTEGAY u. J.VÉCHOT, Bull.Soc.Chim.(4) 37, 1281 (1925)
- 143) J.J.BERZELIUS, Schweig.J. 23, 330 (1818); Ann.Chim.Phys.(2) 9, 180 (1818)
- 144) OECHSNER DE CONINCK, Compt.rend. 142, 572 (1906)
- 145) H.A.CURTIS u. R.M.BURNS, J.Am.Chem.Soc. 39, 37 (1917)
- 146) E.B.R.PRIDEAUX u. G.GREEN, J.phys.Chem. 28, 1275 (1924)
- 147) S.ASTIN, L.de V.MOULDS u. H.L.RILEY, J.chem.Soc.(London) 1935, 901
- 148) A.SIMON u. R.PAETZOLD, Z.anorg.allg.Chem. 303, 53 (1960)
- 149) C.A.CAMERON u. J.MACALLAN, Proc.Roy.Soc. 44, 112 (1888)
- 150) E.DIVERS u. S.HADA, Proc.chem.Soc. 15, 101 (1899)
- 151) M.GOEHRING, loc.cit. S. 101
- 152) P.BAUMGARTEN, Chemie 55, 115 (1942)
- 153) P.BAUMGARTEN, Ber.dtsch.chem.Ges. 59, 1981 (1926)
- 154) F.A.KANDA u. K.J.KING, J.Am.Chem.Soc. 73, 2315 (1951)
- 155) C.A.JEFFREY u. H.J.STADLER, J.chem.Soc.(London) 1951, 1467
- 156) DRP 562738; DRP 564123; DRP 668142; DBP 852843; Brit.P 674810 u.a.
- 157) H.ROSE, Pogg.Ann. 32, 81 (1834); 47, 471 (1839); 49, 183 (1840)
- 158) V.A.JACQUELAIN, Ann.Chim.Phys.(3) 8, 293 (1843)
- 159) A.WORONIN, Z.Chem. 1861, 54

- 160) E.BERGLUND, Bull.Soc.Chim. 25, 452 (1876); Ber.dtsch.chem. Ges. 2, 252 (1876)
- 161) P.BAUMGARTEN u. A.H.KRUMMACHER, Ber.dtsch.chem.Ges. 67, 1257 (1934)
- 162) R.APPEL, Habilitationsschrift Heidelberg 1954
- 163) W.HUBER, Dissertation Heidelberg 1955
- 164) H.K.A.ZAHN, Dissertation Heidelberg 1955
- 165) W.TRAUBE u. A.VOCKERODT, Ber.dtsch.chem.Ges. 47, 938 (1914)
- 166) F.TOUL u. K.DOSTÁL, Collect.czechoslov.chem.Comm. 16, 531 (1951)
- 167) H.-A.LEHMANN u. G.KRÜGER, Z.anorg.allg.Chem. 267, 324 (1952)
- 168) K.DOSTÁL u. J.KREJČÍ, ibid. 296, 29 (1958)
- 169) V.LENHER u. C.H.KAO, J.Am.Chem.Soc. 47, 772 (1925); 48, 1550 (1926)
- 170) H.C.BELL u. C.S.GIBSON, J.chem.Soc.(London) 127, 1877 (1925)

Lebenslauf

Am 6. Oktober 1931 wurde ich, Hubert Bitterer, als vierter Sohn des Werkmeisters Michael Bitterer und seiner Ehefrau Amalie, geborene Speckner, in Pappenberg/Oberpfalz geboren. Wegen Vergrößerung des Truppenübungsplatzes Grafenwöhr, in dem mein Geburtsort gelegen ist, wurden wir 1938 nach Kelheim/Donau umgesiedelt.

In Kelheim besuchte ich von 1938 bis 1942 die ersten vier Klassen der Volksschule. Im Herbst 1942 trat ich dann in die damalige Oberschule für Jungen in Neuburg a. d. Donau ein. Als im September 1948 in Kelheim eine eigene Oberrealschule gegründet wurde, trat ich in diese über und legte dort im Sommer 1951 die Reifeprüfung ab.

Im Wintersemester 1951/52 immatrikulierte ich mich an der phil.-theol. Hochschule Regensburg in Chemie. An der gleichen Hochschule legte ich am 27. Februar 1956 die Diplom-Chemiker-Vorprüfung ab.

Da die chemische Abteilung der Hochschule Regensburg mit dem Ende des Sommersemesters 1956 aufgelöst wurde, inskribierte ich mich im Wintersemester 1956/57 an der Universität München. Dort legte ich am 28. Februar 1958 die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung ab. Seitdem fertigte ich am anorganisch-chemischen Institut der Universität München unter Anleitung von Herrn Priv.-Doz. Dr. Max Schmidt meine Diplom- und Doktorarbeit an.

